南京大学化学化工学院
孙德坤　沈文霞　姚天扬　编

# 物理化学解题指导



江苏教育出版社

# 物理化学解题指导

南京大学化学化工学院

孙德坤　沈文霞　姚天扬　编



江苏教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学解题指导/孙德坤等编著.—南京:江苏教育出版社,1998.8(2003.8 重印)
ISBN 7-5343-3210-9

Ⅰ.物... Ⅱ.孙... Ⅲ.物理化学-高等学校-教学参考资料 Ⅳ.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 70393 号

书　　名　物理化学解题指导
主　　编　孙德坤　沈文霞　姚天扬
责任编辑　王瑞书
出版发行　江苏教育出版社
地　　址　南京市马家街 31 号(邮编 210009)
网　　址　http://www.1088.com.cn
集团地址　江苏出版集团(南京中央路 165 号 210009)
集团网址　凤凰出版传媒网 http://www.ppm.cn
经　　销　江苏省新华发行集团有限公司
照　　排　南京展望照排印刷有限公司
印　　刷　淮阴新华印刷厂　电话 0517-3941427
厂　　址　淮安市淮海北路 44 号(邮编 223001)
开　　本　850×1168 毫米　1/32
印　　张　19.5
字　　数　489 000
版　　次　1998 年 8 月第 1 版
　　　　　2004 年 9 月第 10 次印刷
印　　数　43 156-49 155 册
书　　号　ISBN　7-5343-3210-9/G·2924
定　　价　18.60 元
邮购电话　025-85400774,8008289797
批发电话　025-83249327,83249091
盗版举报　025-83204538

# 编者的话

为了配合南京大学傅献彩等编著的《物理化学》，我们先后编写了《物理化学学习指导》(与三版配套)和《物理化学解题指导》(与四版配套)，这次再版，在原来的基础上又增添了部分新的概念性题型和实用性题型。各章结构仍然分为(一)基本公式和内容提要、(二)思考题和例题、(三)习题解答三个部分。全书采用以国际单位制(SI)为基础的《中华人民共和国法定计量单位》和国家标准(GB)所规定的符号。书中第一、二、四、五章由孙德坤编写，第三、六章由姚天扬、孙德坤编写，第七、八、九、十、十一章由沈文霞编写，第十二、十三章由姚天扬、沈文霞编写。

本书可供高等院校物理化学教师和化学、化工等专业学生以及自学成才的学生参考使用。

# 序

物理化学课程是一门十分强调概念和逻辑的基础理论课程，长期以来，常常被认为是一门比较难学的课程，其实这种看法是不正确的。

物理化学作为化学学科的一个分支，发展很快，内容十分丰富。它与许多学科发生联系，互相渗透，从而又形成了许多新的分支。新的事实不断被发现，新的理论不断产生，日新月异。从这个意义上讲，即使对物理化学领域的某一分支作深入的了解，也不是一件容易的事。但是，物理化学作为大学中的一门基础课程，它毕竟有相对稳定的教学大纲和一定的教学基本要求，要完成学习任务，满足教学上的要求，并不是一桩难事，而关键在于掌握好的学习方法。与先行课相比，相对来说，在物理化学课程中涉及到较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式和计算，这些都不能靠死记硬背。

物质的一些性质，常常可以用某种物理量来衡量，客观上这些物理量不是独立的而是彼此相互关联制约。公式则是表达物理量之间彼此联系的最简捷的方法。有些看起来很简单的公式，却反映着客观世界中十分重要的普遍规律。因此必须了解公式的来源、物理意义、使用范围和限制条件，才能灵活地利用它解决一些具体问题。做好习题是学习物理化学的一个十分重要的手段。在解题过程中一方面可以帮助深入了解、熟悉课程内容，另一方面可以培养独立分析问题和解决问题的能力。我常对正在学习物理化学课程的青年同学们强调独立解题的重要性，特别对刚刚走上教学岗位的青年教师来说能掌握400～500道中等难度以上的题目，这对他

以后的教学工作是十分重要的。国外一些知名的物理化学教科书的编者，如 P.W.Atkins、R.A.Alberty、Berry-Rice-Ross、A.W.Adamson 等无不同时出版其习题集，作为配套的参考书，其目的便是配合学生自学并提高学生的独立解题能力。

沈文霞、孙德坤、姚天扬三位副教授编写的这本《物理化学解题指导》，是为配合南京大学傅献彩、沈文霞、姚天扬编著的《物理化学》第四版编写的。他们三位多年执教物理化学，有较丰富的教学经验并积累了相当多的教学资料和题解素材，经过精选写成该书。书中以加强基本训练为主，提供了解题时必要的重要概念和公式。精选一些较典型的例题，分析题意，阐明解题思路和方法，对习题则给出相应题解，以适应不同读者，特别是广大自学者的需要。如果正确地使用这本书，我相信它能帮助理解课程内容，提高解题能力和自学能力，并能起到辅助和推进学习的作用。

傅献彩

1991 年 9 月 25 日

# 再版序言

由沈文霞、孙德坤、姚天扬三位教授所编写的《物理化学解题指导》一书1993年由江苏教育出版社出版后，七千多册书没有多久即全部售罄。我经常收到全国各地的来信，大都言词恳切，希望能代购此书以应急需。由于市上早已买不到，我只能从化学系教材科的少量存书中协商解决一部分同志的急需，后来这一渠道也行不通了。广大读者的迫切需求，表明这本书深受读者欢迎，从而有重新修订再版的必要。

经验证明，通过解题既可以进一步深入理解物理化学教材的内容，同时也可以提高审题解题的能力，以及理论联系实际和解决实际问题的能力，这已是老生常谈毋庸置疑的事。

早在40年代和50年代初期，我曾亲聆几位物理化学老前辈的教诲，如李方洲教授、黄子卿教授、张江树教授、顾翼东教授以及唐敖庆教授等，他们无不非常推崇A.A. Noges的一本书(A Course of Chemical Principles)。这本书是当时美国麻省理工大学的教材，此书的最大特点就是题目选得好，例如书中有些公式(甚至是相当重要的公式)并不像一般书那样按部就班一步一步推导出来，而是讲明解题思路，或者给予提示，让读者通过自己的思考去获得这个公式，从而锻炼了他们的思维能力和解决问题的能力。

现在21世纪即将来到，科学发展的进程比以往快得多，新的化合物不断被合成，新的边缘学科不断出现，信息量成倍增加，面对这种急剧变化的形势，教材内容要更新，课程体系要改革，但是不论如何改革，在大学四年里除了学习必要的专业知识以外，更重要的是要提高学生的素质，特别是独立思考问题和解决问题的能

力以及具有探索和创造性能力的培养。我国著名的无机化学家戴安邦教授经常讲“授人以鱼，不如授人以渔”，这就是说给他鱼，不如教他捕鱼的方法。我国著名的教育家蒋南翔同志也讲过：“对一个初次进入森林的青年猎手，不能只给他干粮和猎枪，更重要的是要教他具有如何生存的本领和熟练掌握射击技术。”前辈的这些话，无不表明具有独立地去获取知识的本领是何等的重要。大学毕业离开学校走上工作岗位之后，具有这种本领的人就可以继续前进，取得新的成绩，而不具备这种能力的人，就会停滞不前。

能力的培养是多方面多渠道的。在学习物理化学这门课的过程中，通过解题可以提高逻辑思维能力和独立解决问题的能力。能力的培养不能立竿见影，不能一蹴而就，需要长期的积累。

如何精选题目，如何有意识地去引导学生思考问题、辨别真伪和接受知识并不是一件容易的事。孙德坤、沈文霞和姚天扬三位教授有丰富的教学经验，近年来他们又负责高等学校化学教育研究中心题库工作，他们对当前我国物理化学的教学概况比较了解，从而对选题的广度和深度把握得较为准确，相信本书的出版一定和前一版一样，必定会受到广大读者的欢迎。

傅献彩

1997 年 3 月

# 目　　录


序 ……………………………………………………………………… 1

再版序言 ……………………………………………………………… 3

第 一 章　热力学第一定律及其应用 ………………………… 1

第 二 章　热力学第二定律 …………………………………… 76

第 三 章　统计热力学基础 ………………………………… 145

第 四 章　溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用 ………………………………………… 174

第 五 章　相平衡 …………………………………………… 222

第 六 章　化学平衡 ………………………………………… 276

第 七 章　电解质溶液 ……………………………………… 333

第 八 章　可逆电池的电动势及其应用 …………………… 373

第 九 章　电解与极化作用 ………………………………… 441

第 十 章　化学动力学基础(一) ………………………… 471

第十一章　化学动力学基础(二) ………………………… 529

第十二章　界面现象 ……………………………………… 564

第十三章　胶体分散体系和大分子溶液 ………………… 594

# 第一章　热力学第一定律及其应用

## 一　基本公式和内容提要

功　$\delta W = \delta W_e + \delta W_f$　(1-1-1)

(1) 膨胀功　$\delta W_e = p_{外} \mathrm{d}V$　(1-1-2)

膨胀功为正,压缩功为负。

(2) 非膨胀功　$\delta W_f = x\mathrm{d}y$　(1-1-3)

非膨胀功为广义力乘以广义位移。如 $\delta W$(机械功) $= f\mathrm{d}L$, $\delta W$(电功) $= E\mathrm{d}Q$,$\delta W$(表面功) $= r\mathrm{d}A$。

热　$Q$:体系吸热为正,放热为负。

热力学第一定律　$\Delta U = Q - W$　(1-2)

焓　$H \xlongequal{\text{def}} U + pV$　(1-3)

理想气体的内能和焓只是温度的单值函数。

热容　$C \xlongequal{\text{def}} \lim\limits_{\Delta T \to 0} \dfrac{\delta Q}{\Delta T} = \dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$　(1-4-1)

(1) 等压热容　$C_p \xlongequal[(1)]{\text{def}} \dfrac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} \xlongequal[(2)]{} \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$　(1-4-2)

上式中等号(1)由定义而来,等号(2)的适用条件为封闭体系,等压过程,不作非膨胀功。

(2) 等容热容　$C_V \xlongequal[(1)]{\text{def}} \dfrac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} \xlongequal[(2)]{} \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$　(1-4-3)

上式中等号(1)由定义而来,等号(2)的适用条件为封闭体系,等容过程,不作非膨胀功。

热容 - 能量均分原理:

$$C_{V,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{t}} + C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{r}} + C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{v}} + C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{e}} + C_{V,\mathrm{m}}^{\mathrm{n}} \quad (1\text{-}5\text{-}1)$$

在常温下 $C_{V,m}^{n}$、$C_{V,m}^{e}$、$C_{V,m}^{v}$ 均为零。

常温下单原子分子 $C_{V,m} = C_{V,m}^{t} = \frac{3}{2}R$ (1-5-2)

常温下双原子分子 $C_{V,m} = C_{V,m}^{t} + C_{V,m}^{r} = \frac{5}{2}R$ (1-5-3)

等压热容与等容热容之差：

(1) 任意体系 $C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (1-6-1)

(2) 理想气体 $C_p - C_V = nR$ (1-6-2)

理想气体绝热可逆过程方程：

$$pV^{\gamma} = \text{常数} \qquad \gamma = C_p/C_V \tag{1-7-1}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \tag{1-7-2}$$

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{常数} \tag{1-7-3}$$

理想气体绝热功

$$W = C_V(T_1 - T_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \tag{1-8}$$

理想气体多方可逆过程 （$pV^{\delta}$ = 常数）中的功

$$W = \frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2) \tag{1-9}$$

热机效率 $\eta = \frac{W}{Q}$ (1-10)

可逆热机效率 $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ (1-11)

冷冻系数 $\beta = -\frac{Q_1'}{W}$ (1-12)

可逆制冷机冷冻系数 $\beta = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$ (1-13)

焦汤系数 $u_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{Cp}$ (1-14)

实际气体的 $\Delta H$ 和 $\Delta U$：

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{1-15-1}$$

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{1-15-2}$$

反应进度 $\xi = \dfrac{n_B - n_B^0}{\nu_B}$ (1-16)

化学反应的等压热效应与等容热效应的关系：

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \tag{1-17-1}$$

当反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时，

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT \tag{1-17-2}$$

化学反应等压热效应的几种计算方法：

利用生成焓值 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$ (1-18-1)

利用键焓值 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B (\epsilon_B)_{反} - \sum_B (\epsilon_B)_{产}$ (1-18-2)

利用燃烧焓值 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_C H_m^\ominus(B)$ (1-18-3)

化学反应热效应与温度的关系：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m}(B)\mathrm{d}T \tag{1-19}$$

热力学的一切结论主要建立在两个经验定律(热力学第一定律和热力学第二定律)基础上，其研究对象是大数量分子的集合体，所得结论具有宏观统计意义。其特点是不考虑物质的微观结构和反应机理，不考虑变化所需要的时间。化学热力学是利用热力学原理来研究化学中的各类平衡问题。利用热力学第一定律来计算某过程中体系和环境的能量变换和化学反应中的热效应。利用热力学第二定律来判别变化的方向和限度，热力学第三定律的规定熵值在化学热力学各类计算问题中很有实际意义。

**几个基本概念**

1. 体系和环境：被划定的研究对象称为体系。体系以外与体系有相互作用的部分称为环境。体系和环境的界面可以是容器的器壁，也可以是假想的界面。体系可以分为三类：(1) 隔离体系(或

孤立体系),体系和环境之间无物质和能量交换;(2) 封闭体系,体系和环境之间无物质交换但有能量交换;(3) 敞开体系,体系和环境之间既有物质交换又有能量交换。

2. 体系的性质和状态函数:体系的性质分为二类:一类是广度性质(容量性质),其数值与体系中物质的数量成正比,如体积、质量、热容量、内能等。该性质在一定条件下具有加和性。广度性质在数学上是一次齐函数。另一类是强度性质,其数值取决于体系自身性质,无加和性,如压力、温度、密度等。强度性质在数学上是零次齐函数。经验证明在一个单组分均相封闭体系中,只要指定两个强度性质,其它的强度性质也就随之而定了。

某热力学体系的状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现,可以用体系的性质来描述。在热力学中把仅决定于现在所处状态而与其过去的历史无关的体系的性质叫做状态函数,状态函数具有全微分的性质。

3. 过程和途径:体系的状态所发生的一切变化均称之为过程。在体系状态发生变化时从同一始态到同一终态可以有不同的方式,这种不同的方式就称为不同的途径。

4. 准静态过程和可逆过程:当一个过程进行得非常慢,速度趋于零时,每步都接近于平衡状态,该过程就趋于准静态过程,无摩擦力的准静态过程称为可逆过程。

5. 热力学平衡:包括热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡的体系称为热力学平衡态。

6. 热量和功:由于温度不同,在体系和环境之间传递的能量称为热量,在被传递的能量中,除了热量形式以外,其它各种形式的能量都叫做功。

**热力学第一定律**

热力学第一定律实际上是能量守恒与转化定律在热现象中所具有的特殊形式,不考虑体系的宏观运动,不考虑特殊外力场作

用，能量只限于内能形式。体系由始态变到终态时，内能的增量 $\Delta U$ 等于体系从环境中吸收的热量 $Q$ 减去体系对环境所做的功。$\Delta U = Q - W$，内能是状态函数，热和功与途径有关。为了应用需要，定义了一个状态函数焓 $H \xlongequal{\text{def}} U + pV$。由该定义和第一定律得到 $\Delta H = Q_p$ 的关系式。此式很在实用价值。因为大多数化学反应是在等压下进行的，在非膨胀功为零的封闭体系中，体系在等压过程中所吸收的热量全部用于焓的增加。

热力学第一定律应用于理想气体时，通过焦耳实验得到理想气体的内能和焓都仅是温度的函数的结论。第一定律应用于真实气体时通过焦耳-汤姆逊实验得到实际气体的内能和焓不仅是温度的函数，且与压力有关的结论。

有关 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 在各种过程中的计算方法列于表 1-1。

**卡诺循环**

卡诺循环是热力学基本循环。由等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀、等温可逆压缩、绝热可逆压缩四步构成一个理想热机。虽然实际上不可能实现，但却得到了热功转换的极限关系

$$\eta = (T_2 - T_1)/T_2$$

此式对热力学有重要作用。

**热效应**

化学反应热效应是指当体系发生化学变化后，使反应产物的温度回到反应前始态的温度，体系放出或吸收的热量。恒压热效应与恒容热效应的关系为 $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$（气体为理想气体）

当反应进度为 1mol 时 $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT$

热化学方程式是表示一个已经完成了的反应，即反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 的反应。

当反应物和生成物都处于标准态，且反应进度为 1mol 时，此时等压热效应称为标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$，其量纲为 $J \cdot mol^{-1}$，纯固

体和纯液体的标准态是指温度为 $T$、压力为 101.325kPa 的状态。纯气体的标准态是指温度为 $T$、压力为 101.325kPa 且具有理想气体性质的状态。

化学反应等容过程或等压过程不管是一步完成还是分几步完成，该反应的热效应相同，这一规律 1840 年由赫斯发现，称为赫斯定律。自热力学第一定律产生后，上述结论就成为必然结果了。利用赫斯定律可以通过已知的反应热效应求算难以直接测量的反应热效应。

热效应的种类有生成焓、燃烧焓、溶解热和稀释热。人们规定在反应温度和 101.325kPa 下（若是气体，每种气体的分压为 101.325kPa）由最稳定单质生成 1mol 化合物的热效应叫做该化合物的标准生成焓。有机化合物在反应温度和 101.325kPa 下完全燃烧时所放出的热量为该化合物的标准燃烧焓。定量物质溶于定量溶剂中所产生的热效应称为该物质的溶解热。定量溶剂加到定量溶液中，使之冲稀，产生的热效应称为稀释热。利用标准生成焓和标准燃烧焓可以计算化学反应的反应热，见公式1-18-1、1-18-2、1-18-3。反应热与温度的关系由基尔霍夫定律计算，见公式 1-19。

**表 1-1　一些基本过程的 $W$、$Q$、$\Delta U$、$\Delta H$ 的运算**

| 过　　程 | | $W$ | $Q$ | $\Delta U$ | $\Delta H$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 理想气体自由膨胀 | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 理想气体等温可逆 | | $nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ | $nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ | 0 | 0 |
| 等容可逆 | 任意物质 | 0 | $\int C_V\mathrm{d}T$ | $Q_V$ | $\Delta U+V\Delta p$ |
| | 理想气体 | 0 | $\int C_V\mathrm{d}T$ | $\int C_V\mathrm{d}T$ | $\int C_p\mathrm{d}T$ |

续表

| 过　　程 | $W$ | $Q$ | $\Delta U$ | $\Delta H$ |
|---|---|---|---|---|
| 等压可逆 任意物质<br>理想气体 | $p_{外}\Delta V$<br>$p_{外}\Delta V$ | $\int C_p dT$<br>$\int C_p dT$ | $Q_p - p\Delta V$<br>$\int C_V dT$ | $Q_p$<br>$\int C_p dT$ |
| 理想气体绝热过程 | $C_V(T_1 - T_2)$<br>$\frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1}$ | 0 | $\int C_V dT$ | $\int C_p dT$ |
| 理想气体多方可逆过程 $pV^\delta$ = 常数 | $\frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \delta}$ | $\Delta U + W$ | $\int C_V dT$ | $\int C_p dT$ |
| 可逆相变（等温等压） | $p_{外}\Delta V$ | $Q_p$ | $Q_p - W$ | $Q_p$（相变热） |
| 化学反应（等温等压） | $p_{外}\Delta V$ | $Q_p$ | $Q_p - W$<br>$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \sum_B \nu_B RT$ | $Q_p$<br>$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f H_m^\ominus(B)$ |

## 二　思考题和例题

### 思考题

1. 下列物理量中哪些是强度性质？哪些是容量性质？哪些不是状态函数？

   $U_m, H, Q, V, T, p, V_m, W, H_m, \eta, U, \rho, C_p, C_V, C_{p,m}, C_{V,m}, \Omega$。

2. 根据道尔顿分压定律 $p = \sum p_B$。可见压力具有加和性，应属于广度性质，此结论对吗？何故？

3. 可逆过程有哪些基本特征？识别下列过程是否可逆？

   (1) 摩擦生热。

   (2) 室温、标准压力 $p^\ominus$ 下一杯水蒸发为同温同压的气体。

(3) 373K、$p^\ominus$ 下一杯水蒸发为气体。

(4) 手电筒中干电池放电使灯泡发亮。

(5) 对消法测电动势。

(6) $N_2$ 和 $O_2$ 混合。

(7) 恒温下将 1mol 水倾入一溶有不挥发溶质的大量溶液中(设溶液浓度为 $x_B$)。

4. 将上题中过程(2) 和(7) 设计为可逆过程,并计算该可逆过程中的功。

5. 指出下列公式适用的条件:

(1) $dU = \delta Q - p dV$

(2) $H = U + pV$

(3) $\Delta H = Q_p; \Delta U = Q_V$

(4) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 和 $\Delta U \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$

(5) $W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

(6) $W = p\Delta V$

(7) $pV^\gamma =$ 常数

(8) $W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$

(9) $W = \frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$

6. 判断下列说法是否正确:

(1) 状态固定后,状态函数都固定,反之亦然。

(2) 状态函数改变后,状态一定改变。

(3) 状态改变后,状态函数一定都改变。

(4) 因为 $\Delta U = Q_V, \Delta H = Q_p$,所以 $Q_V$、$Q_p$ 是特定条件下的状态函数。

(5) 恒温过程一定是可逆过程。

(6) 气缸内有一定量的理想气体,反抗一定外压作绝热膨胀,

则 $\Delta H = Q_p = 0$。

(7) 根据热力学第一定律，因为能量不能无中生有，所以一个体系若要对外作功，必须从外界吸收热量。

(8) 体系从状态 Ⅰ 变化到状态 Ⅱ，若 $\Delta T = 0$ 则 $Q = 0$，无热量交换。

(9) 在等压下，机械搅拌绝热容器中的液体，使其温度上升，则 $\Delta H = Q_p = 0$。

(10) 理想气体绝热变化过程中，$W$(可逆) $= - C_V\Delta T$，$W$(不可逆) $= - C_V\Delta T$，所以 $W$(绝热可逆) $= W$(绝热不可逆)。

(11) 一封闭体系，当始终态确定后：

(*a*) 若经历一个绝热过程，则功有定值；

(*b*) 若经历一个等容过程(设 $W_f = 0$)，则 $Q$ 有定值；

(*c*) 若经历一个等温过程，则内能有定值；

(*d*) 若经历一个多方过程，则热和功的差值有定值。

7. 回答下列问题：

(1) 在盛水槽中放置一个盛水的封闭试管，加热盛水槽中之水，使其达到沸点。试问试管中的水是否会沸腾?为什么?

(2) 夏天将室内电冰箱门打开，接通电源紧闭门窗(设墙壁门窗均不传热)，能否使室内温度降低?何故?

(3) 可逆热机的效率最高，在其它条件都相同的前提下用可逆热机去牵引火车，能否使火车的速度加快?何故?

(4) Zn 和稀 $H_2SO_4$ 作用，(*a*) 在敞口瓶中进行；(*b*) 在封口瓶中进行。何者放热较多?何故?

(5) 一铝制筒中装有压缩空气，突然打开筒盖，使气体冲出，当压力与外界相等时，立即盖上筒盖，过一会儿后筒中气体压力如何变化?

(6) 用 1:3 的 $N_2$ 和 $H_2$ 在反应条件下合成氨，实验测得在 $T_1$ 和 $T_2$ 时放出的热量分别为 $Q_p(T_1)$ 和 $Q_p(T_2)$，用基尔霍夫定

律验证时发现与下述公式不符，试解释原因？

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \mathrm{d}T$$

(7) 从同一始态 $A$ 出发经三种不同途径到达不同终态，经等温可逆 $A \rightarrow B$，经绝热可逆 $A \rightarrow C$，经绝热不可逆 $A \rightarrow D$，($a$) 若终态体积相同，问 $D$ 点位于 $BC$ 线上什么位置？($b$) 若终态压力相同，问 $D$ 位于 $BC$ 线上什么位置？

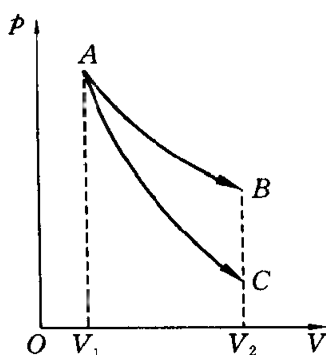



图 1-1-($a$)

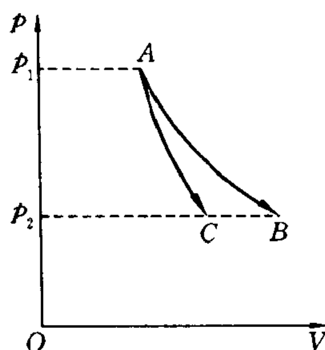



图 1-1-($b$)

**8.** 判别下列各过程中的 $Q$、$W$、$\Delta U$，以及可能知道的 $\Delta H$ 值（用正、负、零表示）：

(1) 如图 1-2 所示，当电池放电后，若($a$) 以水和电阻丝为体系，($b$) 以水为体系，($c$) 以电阻丝为体系，($d$) 以电池为体系，($e$) 以电池、电阻丝为体系，($f$) 以电池、电阻丝、水为体系。

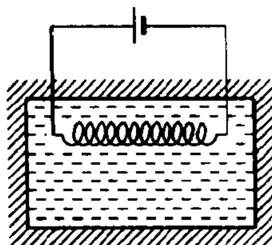


图 1-2

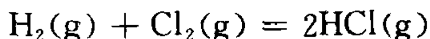
(2) 一个外有绝热层的橡皮球内充 $10^5$Pa 的理想气体，突然投入真空中，球体积增加 1 倍。

(3) 范氏气体等温自由膨胀。

(4) 密闭非绝热容器中盛有锌粒和盐酸，容器上部有可移动的

活塞。

(5) 恒容绝热容器中发生下述反应：



$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$

(6) 如果在上述容器中设法通入冷却水，使体系温度维持不变。

(7) 在大量水中有一含 $H_2$、$O_2$ 混合气的气泡通一电火花使其化合变为水，以混合气体为体系。

(8) 一体积为 $V$ 的钢瓶、有 $n$ 摩尔理想气体，其压力为 $p$($p$ 大于室内气压 $p^{\ominus}$)，瓶上装有一根带有活塞的毛细管，将钢瓶浸入水中，在水中有一电阻为 $R$ 的电热丝，将瓶上活塞打开，使瓶内气体徐徐流入大气，同时使 $I$ 电流通过电热丝，以维持体系温度恒定。经时间 $t$ 后，瓶内压力降至 $p^{\ominus}$(以 $n$mol 气体为体系)。

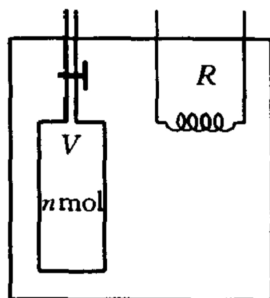
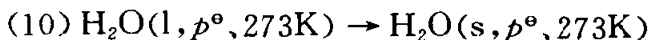



图 1-3

(9) 理想气体焦耳 - 汤姆逊节流过程。



(10) $H_2O(l, p^{\ominus}, 273K) \rightarrow H_2O(s, p^{\ominus}, 273K)$

**思考题选解**

1- 属强度性质的有 $U_m$、$T$、$p$、$V_m$、$H_m$、$\eta$、$\rho$、$C_{p,m}$、$C_{V,m}$。
属容量性质的有 $H$、$V$、$U$、$C_p$、$C_V$，$\Omega$。
不属状态函数的有 $Q$、$W$。

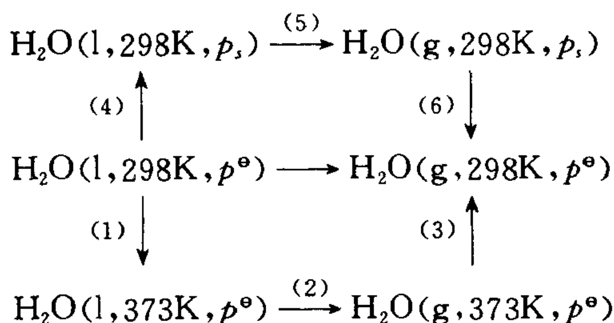
2- 不对，压力是强度性质，在一个热力学平衡体系中，当 $n$、$T$、$V$ 一定时，压力 $p$ 处处相等，不具加和性。所谓加和性，是指在同一个热力学平衡体系中，某物理量的数值与体系中物质的数量成正比，如 $C_p = \sum n_B C_{p,m}(B)$，在道尔顿分压定律中分压 $p_B$ 的物理意义是指在同一温度下 B 组分单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力，总压 $p$ 和分压 $p_B$ 不是同一热力学平衡体系

中的物理量，且与物质的数量不成正比关系，故 $p = \sum p_B$ 不属加和性。

3- 可逆过程有三个要素：(1) 过程以无限小变化进行，由一连串接近于平衡的状态构成。(2) 在反向过程中必须循着原来过程的逆过程用同样的手续使体系和环境复原。(3) 等温可逆胀大过程中体系对环境做最大功，等温可逆压缩过程中环境对体系做最小功。

(3) 和(5) 过程为可逆过程，其余为不可逆过程。

4- 在上题中过程(2) 可以通过下述途径实行可逆变化：




(1) 可逆等压升温；

(2) 可逆等温等压蒸发；

(3) 可逆等压降温。

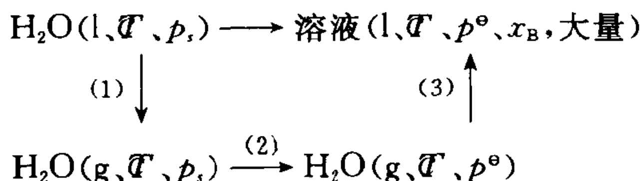
或经历(4)、(5)、(6) 过程：

(4) 可逆等温降压，$p_s$ 为水在 298 时的饱和蒸气压；

(5) 可逆等温等压蒸发；

(6) 可逆等温升压。

上题中过程(7) 设计可逆过程如下：




(1) 等温等压(饱和蒸气压) 可逆蒸发 $W_1 = p_sV_g = nRT$

(2) 等温可逆膨胀 $W_2 = nRT\ln\frac{p_s}{p^\ominus}$

(3) 等温等压可逆凝聚 $W_3 = -p^\ominus V_g = -nRT$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = nRT\ln\frac{p_s}{p^\ominus}$$

**5**- (1) 封闭体系非膨胀功 $W_f = 0$。

(2) 封闭体系、平衡态。

(3) $\Delta H = Q_p$，封闭体系、平衡态，不作非膨胀功，等压过程。

$\Delta U = Q_V$ 封闭体系、平衡态，不作非膨胀功，等容过程。

(4) 封闭体系，平衡态，不作非膨胀功，状态连续变化的等压过程，对于理想气体状态变化时适用于除等温过程以外的一切过程。

(5) 封闭体系、平衡态、不作非膨胀功，理想气体等温可逆过程。

(6) 封闭体系、平衡态、不作非膨胀功，等外压过程。

(7) 封闭体系、平衡态、不作非膨胀功，理想气体绝热可逆过程。

(8) 封闭体系、平衡态、不作非膨胀功，理想气体绝热过程。

(9) 理想气体、多方可逆过程 $PV^\delta =$ 常数。

**6**- (1) 对。(2) 对。(3) 错。(4) 错。

(5) 对。因为恒温过程是指体系与环境的温度始终保持相等且恒定，是一个自始至终保持热平衡的过程，由于只有同时满足力学平衡、相平衡、化学平衡才能保持热平衡，所以这种过程必然是一个保持连续平衡状态的过程，即为可逆过程。恒温过程不同于等温过程，后者只需始终态温度相等即可，而不管中间经历的状态如何。等温可逆过程则一定是恒温过程。

(6) 错。这是一个等外压过程，不是等压过程，绝热膨胀时，$Q = 0$，不是 $Q_p = 0$。绝热膨胀后，$p_2 < p_1$，$T_2 < T_1$，理想气体的

焓是温度的函数，该过程中 $\Delta H < 0$。

(7) 错。(8) 错。(9) 错。因 $W_f \neq 0$，故 $\Delta H \neq Q_p$。

(10) 错。从同一始态出发，经绝热可逆和绝热不可逆两条途径不可能达到同一温度的终态[见第二章思考题 3(7)]。所以二者是不等的。

(11) (*a*) 对；(*b*) 对；(*c*) 错；(*d*) 对。

**7**- (1) 不会，欲使液体沸腾，必须有一个大于沸点的环境热源，槽中之水的温度与水的沸点温度相同无法使试管内的水沸腾。

(2) 不能。该情况相当于在一个绝热恒容体系中作电功、$Q_V = 0$；$W_e = 0$；$\Delta U = Q_V - W_e - W_f = -W_f$，因为环境对体系作电功 $W_f < 0$，故 $\Delta U = -W_f > 0$，室内气体温度升高。

(3) 不能。可逆热机效率 $\eta = W/Q_2$，在吸收相同热量的前提下作最大功，功率 $P = W/t$，可逆热机循环一周所用的时间无限长，所以功率最小，功率等于牵引力乘以速度。则用可逆热机牵引火车只能使车速变慢。

(4) 封口瓶中放出的热量较多。因为，$Zn(s) + H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + H_2(g)$　$Q_p = Q_V + \Delta n(RT)$，$\Delta n = 1$　$Q_p$ 和 $Q_V$ 均为负值，所以 $|Q_V| > |Q_p|$。

(5) 压缩空气突然冲出筒外，可视为绝热膨胀过程，终态为室内气压 $p^\ominus$，筒内温度降低，盖上筒盖过一会儿后，温度升至室温，筒内压力升高，压力大于 $p^\ominus$。

(6) 基尔霍夫定律中的 $\Delta_r H_m(T_2)$ 和 $\Delta_r H_m(T_1)$ 是按反应计量系数完全进行到底，即 $\xi = 1\text{mol}$ 时的热效应。实验测得的热量 $\Delta_r H$ 是反应达平衡时放出的热量。此时 $\xi < 1\text{mol}$，它们间的关系为 $\Delta_r H_m = \Delta_r H/\xi$，所以 $\Delta_r H$ 值不符合基尔霍夫定律。

(7) 从同一始态出发经过一绝热可逆膨胀过程和一绝热不可

逆膨胀过程时，当到达相同的终态体积 $V_2$ 或相同的终态压力 $p_2$ 时，绝热可逆过程作功比绝热不可逆过程作功大。（证明从略）又因为 $W$(绝热) $= C_V(T_1 - T_2)$，所以 $T_2$(绝热不可逆）大于 $T_2$(绝热可逆)，在 $V_2$ 相同时，$p = nRT/V$，则 $p_2$(绝热不可逆）大于 $p_2$(绝热可逆)。在终态 $p_2$ 相同时，$V = nRT/p$，$V_2$(绝热不可逆）大于 $V_2$(绝热可逆)。

绝热不可逆过程与等温可逆过程相比较：由于等温可逆过程温度不变，绝热膨胀温度下降，故 $T_2$(等温可逆）大于 $T_2$(绝热不可逆)；在 $V_2$ 相同时，$p_2$(等温可逆）大于 $p_2$(绝热不可逆)；在 $p_2$ 相同时，$V_2$(等温可逆）大于 $V_2$(绝热不可逆)。

综上所述，从同一始态出发经三种不同过程，当终态 $V_2$ 相同时，$D$ 点在 $B$、$C$ 之间，

$p_2$(等温) $>$ $p_2$(绝热不可逆) $>$ $p_2$(绝热可逆)。

当终态 $p_2$ 相同时，$D$ 点在 $B$、$C$ 之间，

$V_2$(等温) $>$ $V_2$(绝热不可逆) $>$ $V_2$(绝热可逆)。

**8-** (1)

| | $(a)$ | $(b)$ | $(c)$ | $(d)$ | $(e)$ | $(f)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $W$ | $-$ | 0 | $-$ | $+$ | 0 | 0 |
| $Q$ | 0 | $+$ | $-$ | 0 | $-$ | 0 |
| $\Delta U$ | $+$ | $+$ | $+$ | $-$ | $-$ | 0 |

(2) $Q$、$W$、$\Delta U$，$\Delta H$ 均为零。

(3) $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0$。

(4) 以 Zn 粒和盐酸为体系，$W > 0, Q < 0, \Delta U < 0$。

(5) 因为是恒容、绝热反应，则 $Q_V = 0, W = p_{外}\Delta V = 0, \Delta U = Q - W = 0, \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p > 0$(因为 $V$ 不变，该反应为放热反应，在绝热容器中温度升高，故压

力也升高，$\Delta p > 0$）。

(6) $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$。

(7) $W < 0, Q < 0, \Delta U < 0$。

(8) $W > 0, Q > 0, \Delta U = 0$。

(9) 焦汤效应为绝热过程 $Q = 0$，焦汤效应为等焓过程 $\Delta H = 0$。

焦汤系数 $\mu$ 的表达式为：

$$\mu = -\frac{1}{C_p}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right)_T\right\}$$

对理想气体：$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right)_T = 0$，则 $\mu = 0$。

又 $\mu = (\partial T/\partial p)_H$，故 $dT = 0$，理想气体的内能是温度的函数。

$\Delta U = 0, W = Q - \Delta U = 0$。

(10) $Q = Q_p = \Delta H < 0, W = p\Delta V = p(V_s - V_l) > 0$，$\Delta U = Q - W < 0$。

**例题**

**例 1** 用理想气体状态方程为 $pV = nRT$，试证明物理量压力 $p$ 为状态函数，功 $W$ 不是状态函数。

**解** 状态函数在数学上是单值连续函数，具有全微分性质。具有全微分性质的函数显示下述特性：

设函数 $Z = f(x,y)$。

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x dy = M dx + N dy$$

特性(1)：循环积分等于零 $\oint dZ = 0$ 表示该函数是单值的，$\Delta Z$ 仅决定于始终态，而与积分途径无关。

特性(2)：具有对易关系：$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

这是全微分的充要条件，可以用于检验某函数是否具有全微

分性质。某物理量是否为状态函数：

(1) 对一定量的理想气体，$n$ 一定，则 $p = f(V\text{-}T)$

$$p = nRT/V$$

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

$$= -\frac{nRT}{V^2}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}T = M\mathrm{d}V + N\mathrm{d}T$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{nRT}{V^2}\right]_V = -\frac{nR}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{nR}{V}\right]_T = -\frac{nR}{V^2}$$

上述二式相等，符合对易关系，则函数 $p = nRT/V$ 具有全微分性质，压力 $p$ 为状态函数。

(2) $\delta W = p\mathrm{d}V$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

$$= -\frac{nRT}{p^2}\mathrm{d}p + \frac{nR}{p}\mathrm{d}T$$

$$\delta W = p\mathrm{d}V = -\frac{nRT}{p}\mathrm{d}p + nR\mathrm{d}T = M\mathrm{d}p + N\mathrm{d}T$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{nR}{p}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}(nR)_T = 0$$

上述二式不等，不符合对易关系，所以 $\delta W$ 不具有全微分性质，功 $W$ 不是状态函数。

**例 2** 设一气体从始态 $A$ 出发经历 $B$、$C$ 回到始态 $A$，利用图形表示下列各值：($a$) 体系所作净功；($b$) $B \to C$ 过程的 $\Delta U$；($c$) $B \to C$ 过程的 $Q$。

**解** ($a$) 体系所作净功为 $ABC$ 围成的面积。

(b) 体系周而复始：循环积分

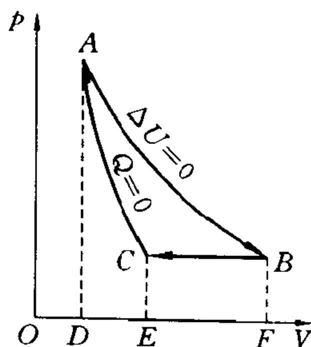



图 1-4

$\oint \mathrm{d}V = 0$，则 $\Delta U = 0$

$$\Delta U_{A\to B} + \Delta U_{B\to C} + \Delta U_{C\to A} = 0$$

$$\Delta U_{A\to B} = 0$$

$$\Delta U_{C\to A} = Q_{C\to A} - W_{C\to A} = -W_{C\to A}$$

$$0 + \Delta U_{B\to C} - W_{C\to A} = 0$$

$$\Delta U_{B\to C} = W_{C\to A} = S_{ACED}$$

(c) $Q_{B\to C} = \Delta U_{B\to C} + W_{B\to C}$

$$= \Delta U_{B\to C} + p(V_C - V_B)$$

$$= S_{ACED} + S_{CBFE}$$

$$= S_{ACBFD}$$

**例 3**　如图 1-5 所示，1mol 理想气体的始态为 $T_1p_1$，终态为 $T_2p_2$。设第一次过程沿 $ABC$ 进行，第二次沿 $AC$ 进行，试计算两次过程中所作的功。

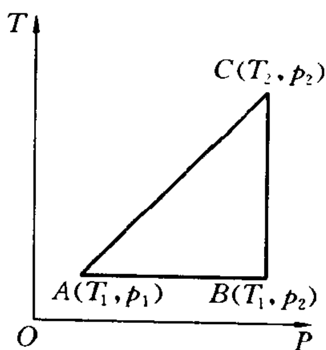



图 1-5

**解**　$W_{ABC} = W_{AB} + W_{BC}$

$$= nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} + p_2(V_C - V_B)$$

$$= nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} + nR(T_2 - T_1)$$

$$W_{AC} = \int p \mathrm{d}V \tag{1}$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \frac{R}{p}\mathrm{d}T - \frac{RT}{p^2}\mathrm{d}p \tag{2}$$

设直线 $AC$ 上任一点温度为 $T$，压力为 $p$，该直线的斜率为

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{T - T_1}{p - p_1}$$

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}(p - p_1) \tag{3}$$

$$\mathrm{d}T = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\mathrm{d}p \tag{4}$$

将(3)、(4) 两式代入(2) 式后再代入(1) 式得：

$$W = \int_{p_1}^{p_2} p\left\{\frac{nR}{p}\left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)\mathrm{d}p - \frac{nR}{p^2}\cdot\right.$$

$$\left.\left[T_1 + \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}(p - p_1)\right]\mathrm{d}p\right\}$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} nR\,\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\mathrm{d}p - \int_{p_1}^{p_2}\frac{nRT_1}{p}\mathrm{d}p -$$

$$\int_{p_1}^{p_2} nR\,\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\mathrm{d}p + \int_{p_1}^{p_2} nR\left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)p_1\,\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

$$= -\int_{p_1}^{p_2} nRT_1\,\frac{\mathrm{d}p}{p} + \int_{p_1}^{p_2} nR\left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)p_1\,\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

$$= -nRT_1\ln\frac{p_2}{p_1} + nRp_1\,\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= nR\ln\frac{p_2}{p_1}\left(p_1\,\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} - T_1\right)$$

**例 4** 以 1mol 理想气体($N_2$) 为介质形成下列循环：$A \to B$，等温可逆过程；$B \to C$，等容过程；$C \to A$，绝热可逆过程。已知 $T_A = 1\,000\mathrm{K}$、$V_A = 1\mathrm{dm}^3$，$V_B = 20\mathrm{dm}^3$。

(1) 画出此循环 $p$-$V$ 图。

(2) 求 $A$、$B$、$C$ 各状态下的 $T$、$p$、$V$。

(3) 求出各种过程变化的 $\Delta U$、$\Delta H$、$Q$、$W$。

(4) 求此循环过程的热机效率 $\eta$，并求出在相同高低温热源条件下此机的 $\eta$ 与卡诺循环之 $\eta_c$ 的比值 $\eta/\eta_c$。

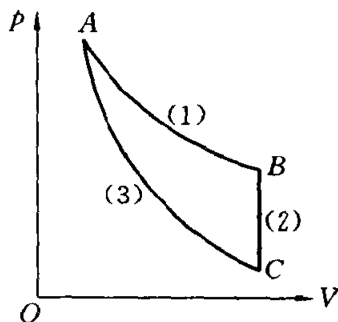



图 1-6

**解**　(1) 该循环过程如图 1-6 所示。

(2) $T_A = 1000\text{K}, V_A = 0.001\ \text{m}^3$

$$p_A = \frac{nRT_A}{V_A}$$

$$= \frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(1\,000\text{K})\times 10^{-3}}{0.001\text{m}^3}$$

$$= 8\,314\text{kPa}$$

$B$ 态：因为 $A \rightarrow B$ 为等温可逆过程，

所以 $T_B = T_A = 1000\text{K}; V_B = 0.020\text{m}^3$

$$p_B = \frac{nRT_B}{V_B}$$

$$= \frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(1\,000\text{K})\times 10^{-3}}{0.020\text{m}^3}$$

$$= 415.7\text{kPa}$$

$C$ 态：因为 $B \rightarrow C$ 为等容过程，

所以 $V_C = V_B = 0.020\text{m}^3$

因为 $C \rightarrow A$ 为绝热可逆过程，

所以 $T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$

双原子理想气体 $\gamma = C_{p,\text{m}}/C_{V,\text{m}} = \frac{7}{2}R/\frac{5}{2}R = 1.4$

$$T_C = T_A\left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} = 1000\text{K}\left(\frac{1}{20}\right)^{1.4-1} = 301.7\text{K}$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C}$$

$$= \frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(301.7\text{K})\times 10^{-3}}{0.020\text{m}^3}$$

$$= 125.4\text{kPa}$$

(3) $A \rightarrow B$ 为恒温可逆过程。由于理想气体的内能和焓仅是温度的函数，所以 $\Delta U_1 = 0; \Delta H_1 = 0$。

$$Q_1 = W_1 = nRT\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(1000\text{K}) \times 10^{-3} \ln \frac{30}{1}$$

$$= 24.91\text{kJ}$$

$B \to C$ 为等容过程。$W_2 = \int p\text{d}V = 0$

$$\Delta U_2 = Q_V = \int_{T_B}^{T_C} C_V \text{d}T = n \cdot \frac{5}{2} R(T_C - T_B)$$

$$= (1\text{mol}) \frac{5}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (301.7\text{K} - 1000\text{K}) \times 10^{-3}$$

$$= -14.51\text{kJ}$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_B}^{T_C} C_p \text{d}T = n \cdot \frac{7}{2} R(T_C - T_B)$$

$$= (1\text{mol}) \frac{7}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (301.7\text{K} - 1000\text{K}) \times 10^{-3}$$

$$= -20.32\text{kJ}$$

$C \to A$ 为绝热可逆过程。$Q_3 = 0$

$$\Delta U_3 = -W_3 = C_V(T_A - T_C) = n \cdot \frac{5}{2} R(T_A - T_C)$$

$$= (1\text{mol}) \frac{5}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1000\text{K} - 301.7\text{K}) \times 10^{-3}$$

$$= 14.51\text{kJ}$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_C}^{T_A} C_p \text{d}T = n \cdot \frac{7}{2} R(T_A - T_C)$$

$$= (1\text{mol}) \frac{7}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1000\text{K} - 301.7\text{K}) \times 10^{-3}$$

$$= 20.32\text{kJ}$$

第(3)过程 $C \to A$ 中 $\Delta U_3$ 和 $\Delta H_3$ 的运算也可利用循环积分为零的原则：

$$\oint dU = 0 \quad \Delta U = 0 \quad \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$$

因为 $\Delta U_1 = 0$　所以 $\Delta U_3 = -\Delta U_2 = 14.51\text{kJ}$

$$\oint dH = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$\Delta H_1 = 0 \quad \Delta H_3 = -\Delta H_2 = 20.32\text{kJ}$$

(4) 该循环的热机效率 $\eta$ 为

$$\eta = \frac{W}{Q_{吸}} = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{Q_1}$$

$$= \frac{24.91 + 0 - 14.51}{24.91} \times 100\% = 41.75\%$$

对相同高低温热源的卡诺循环的热机效率 $\eta_c$ 为

$$\eta_c = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{T_A - T_C}{T_A}$$

$$= \frac{1\,000 - 301.7}{1\,000} \times 100\% = 69.83\%$$

上述二个不同热机的效率比值为

$$\frac{\eta}{\eta_c} = \frac{41.25\%}{69.83\%} = 0.5979$$

**例 5**　理想气体的等温过程和绝热过程是二种极限过程，在实际过程中很难实现这二种极限条件，往往是既非等温又非绝热，处于二者之间称为多方过程，其方程为 $pV^\delta =$ 常数，当 $\delta = 1$ 时即为等温过程；当 $\delta = \gamma = C_p/C_v$ 时即为绝热过程。因而在多方过程中功的求算更显普遍意义，现举例如下：

(1) 理想气体的多方过程方程为 $pV^\delta =$ 常数，证明在可逆过程中其功的表示形式为：

$$(a)\ W = \frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2) \tag{1}$$

$$= \frac{nRT_1}{\delta - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\delta-1)/\delta}\right] \tag{2}$$

(b) 当 $\delta = 1$ 和 $\delta = \gamma$ 时分别将(2)式和(1)式还原成等温可逆、绝热可逆过程中功的表示式。

**解** (a) $pV^{\delta}=C$

$$W=\int p\mathrm{d}V=C\int_{V_1}^{V_2}V^{-\delta}\mathrm{d}V=\frac{pV^{\delta}}{1-\delta}(V_2^{1-\delta}-V_1^{1-\delta})$$

$$=\frac{nR}{\delta-1}(T_1-T_2) \qquad (1)$$

联立 $pV^{\delta}=C$ 和 $pV=nRT$ 得 $T=\dfrac{C^{1/\delta}}{nR}p^{(\delta-1)/\delta}$

则: $\dfrac{T_2}{T_1}=\left(\dfrac{p_2}{p_1}\right)^{(\delta-1)/\delta}$

将上式代入(1)式得:

$$W=\frac{nRT_1}{\delta-1}\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)=\frac{nRT_1}{\delta-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\delta-1)/\delta}\right] \qquad (2)$$

(b) 当 $\delta=1$ 时,$pV=$ 常数为等温过程。根据(1)式 $W$ 为 $\dfrac{0}{0}$ 型,可用罗必塔法则:当 $x\to a,f(x)\to 0,F(x)\to 0$ 时,

$$\lim_{x\to a}\frac{f(x)}{F(x)}=\lim_{x\to a}\frac{f'(x)}{F'(x)}$$

令 $f(x)=1-\left(\dfrac{p_2}{p_1}\right)^{(\delta-1)/\delta}$;$F(x)=\delta-1$

$$\lim_{\delta\to 1}\frac{1}{\delta-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}}\right]=\lim_{\delta\to 1}\frac{\mathrm{d}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}}\right]/\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}(\delta-1)/\mathrm{d}\delta}$$

$$=\lim_{\delta\to 1}\left(-\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}}\left(\ln\frac{p_2}{p_1}\right)\frac{1}{\delta^2}$$

$$=-\ln\frac{p_2}{p_1}$$

将上式代入(2)式得理想气体等温可逆过程中的功为

$$W=nRT\ln\frac{p_1}{p_2} \qquad (3)$$

当 $\delta=\gamma=C_p/C_V$ 时,$pV^{\gamma}=$ 常数即为绝热可逆过程,公式(1)即变为

$$W-\frac{nR}{\gamma-1}(T_1-T_2) \qquad (4)$$

从上述结论可见理想气体多方过程方程及其多方可逆过程中的功的表示式具有普遍适应性。

(2) 某 2mol 双原子理想气体处于 350K,$1 \times p^{\ominus}$。该气体经下列各可逆过程后使压力降半,分别求算各过程中的可逆功。

($a$) 沿着 $pV^{0.5}$ = 常数的过程;

($b$) 沿着 $pV^{\gamma}$ = 常数的过程;

($c$) 沿着 $pT$ = 常数的过程;

($d$) 沿着 $VT$ = 常数的过程。

**解** ($a$) $pV^{0.5}$ = 常数这是个典型的多方过程方程,其可逆功的求算可直接代入本题公式(1) 或(2),根据题意条件可直接代入公式(2)。

$$W = \frac{nRT_1}{\delta - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\delta-1)/\delta}\right]$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(350\text{K})}{0.5 - 1} \times \left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{(0.5-1)/0.5}\right]$$

$$= 11\,640\text{J}$$

或利用过程方程求算终态 $T_2$ 后代入本题公式(1) 计算功值。

$p_1V_1^{0.5} = p_2V_2^{0.5}$　因为　$p_1/p_2 = 2$　所以　$V_2/V_1 = 4$

又　$\dfrac{p_1V_1}{p_2V_2} = \dfrac{T_1}{T_2}$　所以　$T_2 = \dfrac{p_2V_2}{p_1V_1}T_1 = \dfrac{1}{2} \times 4 \times 350\text{K} = 700\text{K}$

双原子理想气体 $\gamma = C_{p,\text{m}}/C_{V,\text{m}} = 3.5R/2.5R = 1.4$

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}{1.4 - 1}(350\text{K} - 700\text{K})$$

$$= 11\,640\text{J}$$

($b$) $pV^{\gamma}$ = 常数。由于 $\delta = r$ 为绝热可逆过程方程,根据题意可直接代入本题公式(2)。

$$W = \frac{nRT_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right]$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(350\text{K})}{1.4-1} \times \left[1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{(1.4-1)/1.4}\right]$$

$$= 2614\text{J}$$

或用绝热可逆过程方程求出终态 $T_2$ 后代入本题公式(1)。

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} = (350\text{K})x2^{(1.4-1)/1.4} = 287.1\text{K}$$

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}{1.4-1}(350\text{K} - 287.1\text{K})$$

$$= 2614\text{J}$$

(*c*) 利用该多方过程方程 $pT$ = 常数和理想气体状态方程 $pV = nRT$，联立获得 $p$ 和 $\mathrm{d}V$ 的表示式然后用功的定义式 $W = \int p\mathrm{d}V$ 求算功值。

$$p_1T_1 = p_2T_2$$

$$T_2 = \frac{p_1}{p_2}T_1 = 2T_1 = 2 \times 350\text{K} = 700\text{K}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(350\text{K})}{101\,325\text{Pa}}$$

$$= 0.05744\text{m}^3$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = 4V_1 = 0.2298\text{m}^3$$

$$\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow p = \sqrt{\frac{CnR}{V}}$$

$$W = \int p\mathrm{d}V = \sqrt{CnR}\int V^{-\frac{1}{2}}\mathrm{d}V$$

$$= \sqrt{p_1T_1nR} \cdot 2(\sqrt{V_2} - \sqrt{V_1})$$

$$= \{(101\,325\text{Pa})(350\text{K})(2\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\}^{1/2} \times$$

$$2\{(0.229\,8\text{m}^3)^{1/2} - (0.057\,44\text{m}^3)^{1/2}\}$$

$$= 11\,641\text{J}$$

或 $$\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow V = \frac{nRC}{p^2}$$

$$W = \int p\mathrm{d}V = \int p\mathrm{d}\left(\frac{nRC}{p^2}\right) = nRC\int_{p_1}^{p_2} - 2p^{-2}\mathrm{d}p$$

$$= 2nRp_1T_1\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right)$$

$$= 2nRT_1\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right)$$

$$= 2(2\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(350\text{K})(2 - 1)$$

$$= 11\,640\text{J}$$

或 $$\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow V = \frac{nRT^2}{C}$$

$$W = \int p\mathrm{d}V = \int \frac{C}{T}\mathrm{d}\left(\frac{nRT^2}{C}\right)$$

$$= 2nR\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T = 2nR(T_2 - T_1)$$

$$= 2(2\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(700\text{K} - 350\text{K})$$

$$= 11\,640\text{J}$$

以上是功的定义式在多方可逆过程中的应用。一个更为简便的方法即将原多方过程方程 $pT =$ 常数，变换成 $pV^{\delta} =$ 常数的形式，然后直接代入本题公式，如下述所示。

$$\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \rightarrow p^2V = nRC \quad pV^{0.5} = C'$$

$$W = \frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}{0.5-1}(350\text{K}-700\text{K})$$

$$= 11\,640\text{J}$$

由此可见本($c$)小题与($a$)小题中过程方程的表面形式不同，实质上为相同的过程。

($d$) 方法同($c$)：其一利用功的定义式，其二变换方程形式：

$$V_1T_1 = V_2T_2 \qquad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{p_1V_1}{p_2V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad 2\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \frac{T_1}{T_2} \quad 2\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}T_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \times 350\text{K} = 247.5\text{K}$$

$$\begin{cases} VT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow p = \frac{nR}{C}T^2$$

$$W = \int p\text{d}V = \int \frac{nR}{C}T^2\text{d}\left(\frac{C}{T}\right) = -nR\int T^2T^{-2}\text{d}T$$

$$= -nR\int_{T_1}^{T_2}\text{d}T = nR(T_1 - T_2)$$

$$= (2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(350\text{K}-247.5\text{K})$$

$$= 1\,704.4\text{J}$$

$$\begin{cases} VT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow pV^2 = nRC = C', \delta = 2$$

$$W = \frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= \frac{(2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}{2-1}(350\text{K}-247.5\text{K})$$

$$= 1\,704.4\text{J}$$

**例 6** 在演算热力学习题时，如何选择体系往往是解题的首要问题，现举三例如下：

(1) 一个绝热容器原处于真空状态，用针在容器上刺一微孔，使 298.2K，$p^\ominus$ 的空气缓缓进入，直至压力达平衡。求此时容器内

空气的温度。(设空气为理想气体)

**解**　设终态时绝热容器内所含的空气为体系，始态与环境间有一设想的界面，始终态如图 1-7 所示：

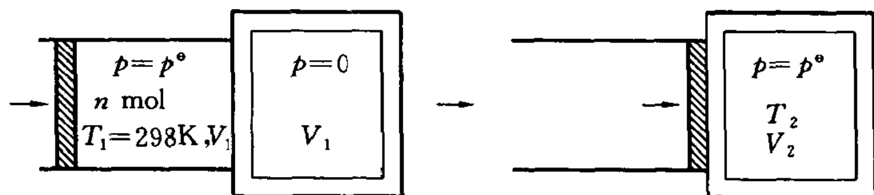



图 1-7

在绝热箱上刺一小孔后，$n$mol 空气进入箱内，在此过程中环境对体系作功为 $-p_1V_1$。体系对绝热真空箱作功为零。体系作净功为 $-p_1V_1$，绝热过程 $Q=0$

$$\Delta U=-W=p_1V_1=nRT_1 \tag{1}$$

又理想气体任何过程：

$$\Delta U=C_V(T_2-T_1) \tag{2}$$

联立(1)(2) 式得

$$nRT_1=C_VT_2-C_VT_1$$

$$T_2=\left(\frac{nR+C_V}{C_V}\right)T_1=\frac{C_p}{C_V}T_1=\gamma T_1$$

设空气为双原子理想气体，$\gamma=7/5$

$$T_2=\frac{7}{5}\times 298.2\text{K}=417.5\text{K}。$$

(2) 有一绝热箱，内含 $n$mol 的气体，箱内有一无摩擦的活塞位于箱左端，在左壁上打一小孔，箱外空气源源进入箱内，活塞向右移动，当活塞平衡时，求进入箱内的空气温度。

**解**　设该过程缓慢进行为可逆过程，选择当活塞达平衡时进入绝热箱内的空气为体系。设绝热箱内原有气体状态为 $n,p_1,V_1,T_1,C_{V,1}$，将要进入箱内的空气为 $n_0,U_0,p_0,V_0,C_{V,0}$。当活塞达平衡后，绝热箱内原有气体状态为 $n_1,p_0,V_2,T_2$，已进入箱内的空气状

态为$n_0, p_0, V_3, T_3$，由于终态达平衡时，活塞两边压力相等，且都为箱外空气压力 $p_0$，始终态如图所示。




图 1-8

体系受到后续空气的推动进入箱内，环境对体系作功为：

$$W_1 = p_0(0 - V_0) = - p_0V_0 = - n_0RT_0$$

体系对环境（即箱内原有气体）作功为 $W_2$，由于此过程中 $p_外$ 是个变量，$W_2$ 不便计算。但此功等于原箱内气体的压缩功 $W'$ 的负值，因为是绝热过程，$Q = 0$，压缩功

$$W' = - \Delta U = - C_{V,1}(T_2 - T_1)$$

$$W_2 = - W' = C_{V,1}(T_2 - T_1)$$

体系作净功为：

$$W = W_1 + W_2 = - n_0RT_0 + C_{V,1}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = Q - W = - W = n_0RT_0 - C_{V,1}(T_2 - T_1) \quad (1)$$

又 $\Delta U = C_{V,0}(T_3 - T_0)$ (2)

联立(1)、(2)式得：

$$T_3 = \frac{n_0RT_0}{C_{V,0}} + \frac{C_{V,1}}{C_{V,0}}(T_2 - T_1) + T_0$$

$$= \frac{1}{C_{V,0}}[(n_0R + C_{V,0})T_0 + C_{V,1}(T_2 - T_1)] \quad (3)$$

式中 $T_2$ 从下式获得：

$$T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1} \qquad T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式得

$$T_3 = \frac{1}{C_{V,0}}\left\{(n_0R + C_{V,0})T_0 + C_{V,1}\left[T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - T_1\right]\right\}$$

(3) 有一礼堂容积为1000m³，气压为$p^\ominus$，室温为293K，在一次

大会结束后，室温升高了 5K，问与会者们对礼堂内空气贡献了多少热量？

**解** 我们已习惯于解封闭体系的题目。若选取礼堂内温度为 293K 时的空气为体系，则随着温度升高、室内空气不断向外排出，体系已经不封闭了，实际上这是一个敞开体系，现选取礼堂内实际存在的空气为体系。室内空气的量随着温度升高逐渐变少，在压力和体积维持恒定时，

$$n=\left(\frac{pV}{R}\right)\frac{1}{T}$$

等压过程中的热量计算：

$$Q_p=\int_{T_1}^{T_2}C_p\mathrm{d}T=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

$$=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{pV}{R}C_{p,\mathrm{m}}\right)\frac{1}{T}\mathrm{d}T=\frac{pV}{R}C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

设空气为双原子分子，$C_{p,\mathrm{m}}=\frac{7}{2}R$

$$Q_p=\frac{pV}{R}\times\frac{7}{2}R\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$=(101\,325\mathrm{Pa})(1\,000\mathrm{m}^3)\times\frac{7}{2}\ln\frac{(293+5)\mathrm{K}}{293\mathrm{K}}$$

$$=6\,000.8\mathrm{kJ}$$

**例 7** 在状态性质中热容 $C$ 是个比较特殊的物理量，它属于状态性质，但与体系在变化过程中加热的条件有关。$C=\delta Q/\mathrm{d}T$，由于 $\delta Q$ 是个与过程有关的物理量，因而不同的变化过程将有不同的热容表示式。反之，不同的热容表示式将存在不同的过程方程。现列举二例如下：

(1) 1mol 单原子理想气体，沿着 $pV^{-1}=$ 常数的可逆途径变到终态，试计算沿该途径变化时气体的热容 $C$。

**解** $C\xlongequal{\mathrm{def}}\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$

$$\mathrm{d}U=\delta Q-\delta W$$

对理想气体任意过程：$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$

当非膨胀功为零时，$\delta W_f = 0$

$$C_V\mathrm{d}T = \delta Q - p\mathrm{d}V$$

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}t} = C_V + p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

理想气体当沿着多方过程 $pV^{-1} =$ 常数变化时，

$$\left.\begin{aligned} pV &= nRT \\ pV^{-1} &= k \end{aligned}\right\} \Rightarrow V^2 = \frac{nRT}{k}$$

对上式微分得

$$2V\mathrm{d}V = \frac{nR}{k}\mathrm{d}T$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \frac{nR}{2Vk} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得：

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = C_V + Vk\,\frac{nR}{2Vk} = C_V + \frac{nR}{2}$$

单原子理想气体任意过程中等容热容在 $pV^{-1} =$ 常数的可逆过程中，$C_V = \frac{3}{2}nR$

对于 1mol 单原子理想气体，

$$C_m = \frac{3}{2}R + \frac{R}{2} = 2R$$

(2) 双原子理想气体沿热容 $C_{V,m} = R$(气体常数)途径可逆加热，请推演此加热过程的过程方程式。

**解** $\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$

对理想气体可逆过程：$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$，$p\mathrm{d}V = p_{内}\mathrm{d}V$

所以 $\delta Q = C_V\mathrm{d}T + \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = C_V + \frac{nRT}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

对双原子理想气体 $C_V = nC_{V,m} = \frac{5}{2}nR$

已知 $C_m = R$,所以 $C = nR$

则 $nR = \frac{5}{2}nR + \frac{nRT}{V}\frac{dV}{dT}$

$$-\frac{3}{2}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

对上式二边积分得:

$$-\frac{3}{2}\ln T = \ln V$$

$$VT^{3/2} = \text{常数} \tag{1}$$

用 $V = \frac{nRT}{p}$ 代入上式得:$T^{5/2}p^{-1} = $ 常数 (2)

用 $T = \frac{pV}{nR}$ 代入上式得:$pV^{5/3} = $ 常数 (3)

以上三式,均为该过程的过程方程式。

**例 8** 已知 $CO_2$ 气体的范氏常数 $a = 0.3638 Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$; $b = 4.3 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$,$CO_2$ 的沸点为 194.7K。当该气体通过一节流孔由 $50 \times p^\ominus$ 向 $1 \times p^\ominus$ 膨胀时,其温度由原来的 298K 下降到 234K。试求:

(1) 证明范氏气体在低压下时焦汤系数

$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$ $\left[\text{已知}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$

(2) 求上述 $CO_2$ 气体的转化温度。

(3) 当上述 $CO_2$ 气体进一步节流膨胀使其温度下降至沸点时(终态压力仍为 $1 \times p^\ominus$),其起始压力应为多少?

**解** (1) 焦汤系数:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$= -\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \Big/ C_p \tag{1}$$

范氏气体状态方程为:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}=\frac{R}{V_m-b} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=-\frac{RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^3} \tag{4}$$

将(2)(3)(4)式代入(1)式得：

$$\mu_{J-T}=\frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\left[V\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\right]$$

$$=-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\left[-\frac{VRT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^2}+\frac{RT}{V_m-b}\right]$$

$$=-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\left[\frac{2a}{V_m^2}-\frac{bRT}{(V_m-b)^2}\right] \tag{5}$$

当压力较低时：

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T\approx\frac{(V_m-b)^2}{RT};\quad V_m\approx V_m-b$$

则(5)式可化简为

$$\mu_{J-T}=\frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{2a}{RT}-b\right)$$

(2) 所谓转化温度是指焦汤系数 $\mu_{J-T}=0$ 时的温度。

根据上述结论欲使 $\mu_{J-T}=0$，只需使 $\frac{2a}{RT}-b=0$

即：

$$T_{转}=\frac{2a}{Rb}=\frac{2\times 0.3638\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(4.3\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})}$$

$$=2035\text{K}$$

(3) $$\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\approx\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H=\frac{234\text{K}-298\text{K}}{(1-50)\times101\,325\text{Pa}}$$

$$=-1.289\times10^{-5}\,\text{K}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

当 $CO_2$ 进一步节流膨胀温度降至 $CO_2$ 沸点 194.7K，终态压力

为 1 × $p^\ominus$ 时，其起始压力为 $p$。则

$$-1.289\times 10^{-5}\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}=\frac{194.7\mathrm{K}-298\mathrm{K}}{p-101\,325\mathrm{Pa}}$$

$$p=8.115\times 10^{6}\mathrm{Pa}=80.1\times p^\ominus$$

**例 9** 假设一个电冰箱是一反卡诺机，冰箱外室温为 298K，冰箱内部温度为 273K，冰箱的电功率为 300W，现将 10kg298K 的水放入冰箱使其全部结成冰，问需要多少时间？

**解** 时间 = 功 / 功率，首先需求算功。

冷冻系数 $\beta=-\dfrac{Q_{吸}}{W}=\dfrac{T_1}{T_2-T_1}$ $\quad W=-\dfrac{Q_{吸}}{\beta}$

$$水(298\mathrm{K})\xrightarrow{(1)}水(273\mathrm{K})\xrightarrow{(2)}冰(273\mathrm{K})$$

当水从 298K 冷至 273K 时，高温热源 $T_2$ 为 298K，低温热源 $T_1$ 在冷却过程中不断降低，因而冷冻系数 $\beta$ 也在不断变化，且功也在随着 $T_1$ 的变化而变化。当水在 273K 结冰时低温热源 $T_1$ 和高温热源 $T_2$ 均保持不变，$\beta$ 有定值，因而功的计算分二步进行：

$$\delta W_1=-\frac{\delta Q_{吸}}{\beta}=\frac{-C_p\mathrm{d}T}{T/(T_2-T)}$$

$$W_1=-C_p\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{T_2}{T}-1\right)\mathrm{d}T$$

$$=-C_p\left[T_2\ln\frac{T_2}{T_1}-(T_2-T_1)\right]$$

$$=-(10\mathrm{kg})\times 10^3(4.184\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}})\times\left[298\mathrm{K}\ln\frac{298\mathrm{K}}{273\mathrm{K}}-(298\mathrm{K}-273\mathrm{K})\right]$$

$$=-46495\mathrm{J}$$

$$W_2=-\frac{Q_{吸}}{\beta}=\frac{(10\mathrm{kg})(334.7\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}})\times 10^3}{273\mathrm{K}/(298\mathrm{K}-273\mathrm{K})}$$

$$=-306502\mathrm{J}$$

$$W=W_1+W_2=-352997\mathrm{J}$$

$$t=\frac{W}{p}=\frac{352\,997\mathrm{J}}{300\mathrm{J\cdot s^{-1}}}=1177\mathrm{s}=19.6\mathrm{min}$$

**例 10** 一个热力学隔离体系，如图所示。设活塞在水平方向没有摩擦，活塞两边室内含有理想气体各为 $20\mathrm{dm}^3$，温度为 298.2K，压力为 $p^\ominus$，逐步加热气缸左边气体直到右边的压力为 $2\times p^\ominus$，已知 $C_{V,\mathrm{m}}=20.92\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，气体为双原子理想气体，试计算：

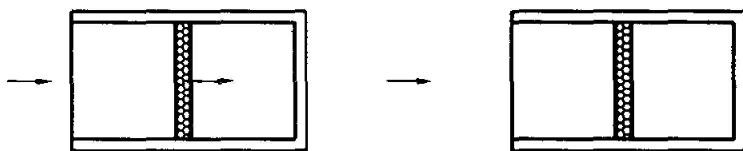


图 1-9

(*a*) 气缸右边的压缩气体做了多少功？

(*b*) 压缩后右边终态温度为多少？

(*c*) 膨胀气体贡献了多少热量？

**解** (*a*) 这是个绝热可逆压缩过程，绝热功的运算方法甚多，现运算如下：

**解法 1** 参考例 4 证明结论：

$$W_{右}=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

$$=\frac{(101\,325\mathrm{Pa})(0.02\mathrm{m}^3)}{1.4-1}\left[1-\left(\frac{2\times p^\ominus}{p^\ominus}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}}\right]$$

$$=-1109\mathrm{J}$$

**解法 2** $(p_1V_1^\gamma)_{右}=(p_2V_2^\gamma)_{右}$

$$p^\ominus(0.02\mathrm{m}^3)^{1.4}=2\times p^\ominus V_{2,右}^{1.4}$$

$$V_{2,右}=0.01219\mathrm{m}^3$$

$$W_{右}=\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2)$$

$$=\frac{1}{1.4-1}[(101\,325\mathrm{Pa})(0.020\mathrm{m}^3)-(2\times101\,325\mathrm{Pa})(0.01219\mathrm{m}^3)]$$

$= -1109\text{J}$

**解法 3** $(p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma})_{右} = (p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma})_{右}$

$T_{2,右} = 363.5\text{K}$

$$n_{右} = \left(\frac{p_1V_1}{RT_1}\right)_{右} = \frac{(101\,325\text{Pa})(0.02\text{m}^3)}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})}$$

$= 0.8173\text{mol}$

$$W_{右} = nC_{V,\text{m}}(T_1 - T_2)$$
$$= (0.8173\text{mol})(20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot(298.2\text{K} - 363.5\text{K})$$
$$= -1116.5\text{J}$$

(*b*) 右边气体的终态温度为 $T_{2,右} = 363.5\text{K}$

(*c*) 左边气体的终态温度计算如下：

终态活塞平衡时 $p_{2,左} = p_{2,右} = 2 \times p^{\ominus}$

$$T_{2,左} = \frac{(p_2V_2)_{左}}{nR}$$
$$= \frac{(2\times 101\,325\text{Pa})[0.02\text{m}^3 + (0.02\text{m}^3 - 0.012\,19\text{m}^3)]}{(0.817\,3\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}$$
$$= 829.3\text{K}$$

左方膨胀气体耗用的热量一部分用来升高左室温度，另一部分用来推动活塞向右移动。设左室理想气体为体系。

$$\Delta U_{左} = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1)$$
$$= (0.8173\text{mol})(20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times(829.3\text{K} - 298.2\text{K})$$
$$= 9080\text{J}$$

$$W_{左} = -W_{右} = 1109\text{J}$$

$$Q_{左} = \Delta U_{左} + W_{左} = 10189\text{J}$$

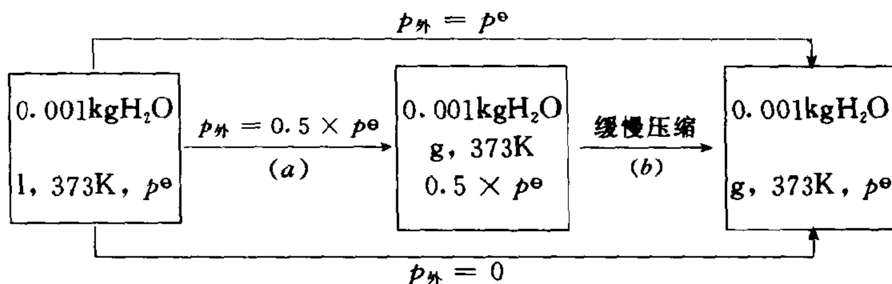
**例 11** (1) 将 $1\times 10^{-3}$kg、373K、$p^{\ominus}$ 的水经下列三种不同过程汽化为 373K、$p^{\ominus}$ 的水蒸气，求不同过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 值，并比较其结果。(*a*) 在 373K、$p^{\ominus}$ 下进行等温等压汽化。(*b*) 在恒外压

0.5 × $p^{\ominus}$下，恒温汽化为水蒸气，然后再可逆加压成373K、$p^{\ominus}$的水蒸气。(c) 将该状态的水突然放入恒温 373K 的真空箱中，控制容积使终态压力为 $p^{\ominus}$。

(2) 将上述终态的水汽等温可逆压缩至体积为 $1.0 \times 10^{-3}m^3$，求该过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$。

已知水的汽化热为 $2259kJ \cdot kg^{-1}$。水和水蒸气的密度分别为 $1\,000kg \cdot m^{-3}$, $0.6kg \cdot m^{-3}$。

**解** (1) 三种不同过程图示如下：




(a) $\Delta H = Q_p = (2259kJ \cdot kg^{-1})(10^{-3}kg) = 2.259kJ$

$W = p(V_g - V_l) = pV_g = nRT$

$= \dfrac{1 \times 10^{-3}kg}{18 \times 10^{-3}kg \cdot mol^{-1}}(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \cdot (373K)$

$= 172.3J$

$\Delta U = Q - W = 2087J$

(b) $W_a = p(V_g - V_l) = pV_g = nRT = 172.3J$

$W_b = nRT\ln \dfrac{p_1}{p_2}$

$= \left(\dfrac{1}{18}mol\right)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times$

$(373K)\ln \dfrac{0.5 \times p^{\ominus}}{p^{\ominus}}$

$= -119.4J$

$W = W_a + W_b = 52.9J$

$\Delta U, \Delta H$ 是状态函数，其值同($a$)中 $\Delta U$、$\Delta H$

$Q = \Delta U + W = 2087\text{J} + 52.9\text{J} = 2140\text{J}$

($c$) $W = p\Delta V = 0$

$\Delta U$、$\Delta H$ 同($a$)中 $\Delta U$、$\Delta H$

$Q = \Delta U = 2087\text{J}$

比较上述计算结果可见，$W_a > W_b > W_c$，$Q_a > Q_b > Q_c$。说明不可逆程度愈大时，过程中的 $Q$ 和 $W$ 的值愈小。

(2) 该过程的始态为题(1)的终态。

$$V_1 = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{(0.001\text{kg}/0.018\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(373\text{K})}{101\,325\text{Pa}}$$

$$= 1.700 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

$$= (101325\text{Pa})[(1.0 - 1.700) \times 10^{-3}\text{m}^3]$$

$$= -70.93\text{J}$$

对 373K、$p^\ominus$ 的水汽进行等温可逆压缩，一定有部分水蒸气凝结为水。该过程的热效应就是部分水蒸气凝聚过程所放的热。

$$Q = Q_p$$

$$= (-2259\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})(1.70 \times 10^{-3}\text{m}^3 - 1.0 \times 10^{-3}\text{m}^3) \times 0.6\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$= -0.9488\text{kJ}$$

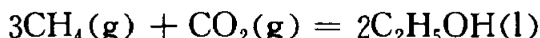
$$\Delta U = Q - W = -948.8\text{J} - (-70.93\text{J}) = -877.9\text{J}$$

$$\Delta H = Q_p = -948.8\text{J}$$

**例 12** 已知 $C_2H_5OH(l)$、$CO_2(g)$、$H_2O(l)$ 在 298K 每摩尔的生成焓分别为 $-276.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$-393.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$-285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$CO(g)$ 和 $CH_4(g)$ 在 298K 时的燃烧焓分别为 $284.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$-887\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$CH_4(g)$、$CO_2(g)$ 和 $C_2H_5OH(l)$ 的等压热容 $C_{p,m}$ 分别为 $20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$、$29.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$、

133.9J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$。

(a) 计算下述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298K)$

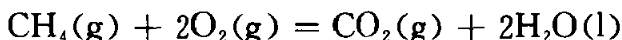


$$3CH_4(g) + CO_2(g) = 2C_2H_5OH(l)$$

(b) 计算上述反应的 $\Delta_r U_m^\ominus(298K)$

(c) 计算上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(173K)$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(298K)$ 的差值。

**解** (a) 利用 $CH_4$ 的燃烧焓来计算 $CH_4$ 的生成焓。



$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

该反应的反应热效应就是 $CH_4(g)$ 的燃烧焓

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_c H_m^\ominus\{CH_4(g)\}$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus\{CO_2(g)\} + 2\Delta_f H_m^\ominus\{H_2O(l)\} - \Delta_f H_m^\ominus\{CH_4(g)\}$$

$$-887kJ\cdot mol^{-1} = -393.3\ kJ\cdot mol^{-1} + 2\times(-285.8\ kJ\cdot mol^{-1} - \Delta_f H_m^\ominus\{CH_4(g)\}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus\{CH_4(g)\} = -77.9kJ\cdot mol^{-1}$$

反应(a)：$3CH_4(g) + CO_2(g) = 2C_2H_5OH(l)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(a) = 2\Delta_f H_m^\ominus\{C_2H_5OH(l)\} - 3\Delta_f H_m^\ominus\{CH_4(g)\} - \Delta_f H_m^\ominus\{CO_2(g)\}$$
$$= 2(-276.1kJ\cdot mol^{-1}) - 3(-77.9kJ\cdot mol^{-1}) - (-393.3kJ\cdot mol^{-1})$$
$$= 74.8kJ\cdot mol^{-1}$$

(b) 反应(a) 的 $\Delta_r U_m^\ominus$ 为

$$\Delta_r U_m^\ominus(a) = \Delta_r H_m^\ominus(a) - \sum_B \nu_B RT$$
$$= 74.8kJ\cdot mol^{-1} - (-4)(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\times 10^{-3}(298K)$$
$$= 84.72kJ\cdot mol^{-1}$$

(c) $\Delta_r H_m^\ominus(T_2) - \Delta_r H_m^\ominus(T_1) = \Delta C_p(T_2 - T_1)$

$\Delta_r H_m^\ominus(298K) - \Delta_r H_m^\ominus(173K)$

$= \{2C_{p,m}[C_2H_5OH(l)] - 3C_{p,m}[CH_4(g)] - C_{p,m}[CO_2(g)]\}(T_2 - T_1)$

$= [2(133.9 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) - 3(20.29 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) - (29.29 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})](298K - 273K)\times 10^{-3}$

$= -21.97 kJ\cdot mol^{-1}$

**例 13** 已知(*a*)下列键焓 $\Delta H_m^\ominus(T)$ 数据

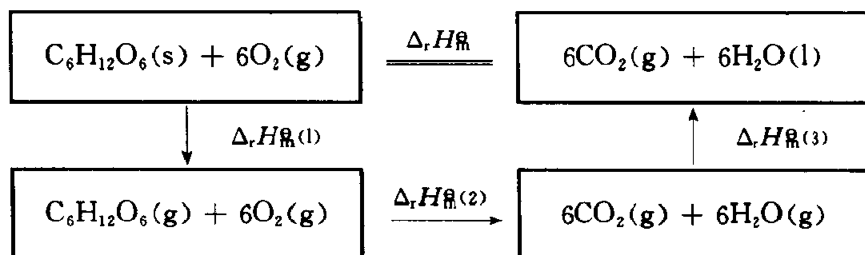
| 键的类型 | C—C | C—H | C—O | O—H | O═O | C═O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_m^\ominus(T)/kJ\cdot mol^{-1}$ | 348 | 413 | 351 | 463 | 498 | 732 |

(*b*) 固体葡萄糖升华热 $\Delta_{sub}H_m^\ominus$ 近似为 800kJ · kg$^{-1}$

(*c*) 水的蒸发热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$ 为 43.99kJ · mol$^{-1}$

试求固体葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 的燃烧焓。

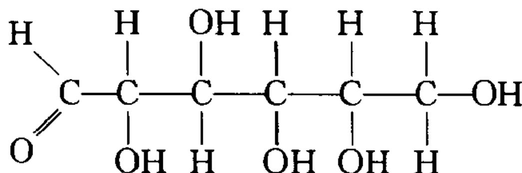
**解** 键焓是指拆散气态化合物中某一种类键时生成气态原子所需能量的平均值。葡萄糖燃烧反应的燃烧焓设计下述途径来完成。




葡萄糖的摩尔质量为 0.180kg · mol$^{-1}$。

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_{sub}H_m^\ominus \cdot M = (800 kJ\cdot kg^{-1})(0.180 kg\cdot mol^{-1}) = 144 kJ\cdot mol^{-1}$$

葡萄糖的结构式为：



$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \sum_B \epsilon_{\text{反应物}} - \sum_B \epsilon_{\text{生成物}}$$

$$= [(5\epsilon_{C-C} + 7\epsilon_{C-H} + 5\epsilon_{C-O} + \epsilon_{C=O} + 5\epsilon_{O-H}) - 6\epsilon_{O=O}] - (6 \times 2\epsilon_{C=O} + 6 \times 2\epsilon_{O-H})$$

$$= 5\epsilon_{C-C} + 7\epsilon_{C-H} + 5\epsilon_{C-O} - 11\epsilon_{C=O} - 7\epsilon_{O-H} + 6\epsilon_{O=O}$$

$$= 5(348\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 7(413\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 5(351\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 11(732\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 7(463\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 6(498\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= -1919\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = -6\Delta_{vap}H_m^\ominus(H_2O) = -6(43.99\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -263.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3) = -2039\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**例 14** 根据实验测定 1mol$H_2SO_4$ 溶于 $n_1$mol 水中时，溶解热 $\Delta_{sol}H$ 可用下式表示

$$\Delta_{sol}H = -\frac{an_1}{b + n_1}$$

式中 $a = 7.473 \times 10^4\text{J}$；$b = 1.798\text{mol}$，求四种热效应：

(1) 积分溶解热，用 1mol $H_2SO_4$ 溶于 10mol 水中。

(2) 积分稀释热，在上述溶液中再加 10 mol 水。

(3) 微分稀释热，溶液组成为 1mol $H_2SO_4$ 10 mol 水。

(4) 微分溶解热，溶液组成为 1mol $H_2SO_4$ 10mol 水。

**解** (1) $\Delta_{sol}H = -\dfrac{an_1}{b + n_1} = -\dfrac{(7.473 \times 10^4\text{J})(10\text{mol})}{1.798\text{mol} + 10\text{mol}}$

$$= -6.334 \times 10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $\Delta_{dil}H = \left[-\dfrac{(7.473 \times 10^4\text{J})(20\text{mol})}{1.798\text{mol} + 20\text{mol}}\right] -$

$$\left[-\frac{(7.473\times10^4\text{J})(10\text{mol})}{(1.798\text{mol})+10\text{mol}}\right]$$

$$=-5225\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $$d_{dil}H=\left(\frac{\partial\Delta_{sol}H}{\partial n_1}\right)_{n_1=10\text{mol}}=\frac{\partial}{\partial n_1}\left(-\frac{an_1}{b+n_1}\right)$$

$$=-\frac{ab}{(b+n_1)^2}=-\frac{(7.473\times10^4\text{J})(1.798\text{mol})}{(1.798\text{mol}+10\text{mol})^2}$$

$$=-965.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 溶剂和溶质在混合前的焓值：

$$H=n_1H_m(1)+n_2H_m(2)$$

溶剂和溶质在混合后的焓值：

$$H'=n_1H_{1,m}+n_2H_{2,m}$$

溶解过程的热效应就是溶质和溶剂混合过程的热效应

$$\Delta_{mix}H=H'-H$$

$$=n_1[H_{1,m}-H_m(1)]+n_2[H_{2,m}-H_m(2)]$$

$$=n_1d_{d.l}H+n_2d_{sol}H$$

$$\Delta_{sol}H=\frac{\Delta_{mix}H}{n_2}=\frac{n_1}{n_2}d_{dil}H+d_{sol}H$$

$$d_{sol}H=\Delta_{sol}H-\frac{n_1}{n_2}d_{dil}H$$

$$=\left[-63340-\frac{10}{1}(-965.3)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-53688\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**例 15** 证明：$\mu_{J-T}=-\frac{V}{C_p}(\kappa C_V\mu_J-\kappa p+1)$，$\mu_J$ 为焦耳系数，$\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$；$\kappa$ 为压缩系数：$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。

**解** 需证 $\mu_{J-T}C_p=-V(\kappa C_V\mu_J-\kappa p+1)$

$$-V(\kappa C_V\mu_J-\kappa p+1)=-V\left\{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U-\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T p\right]+1\right\}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T p - V \tag{1}$$

因为 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1$

所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ (2)

将(2)式代入(1)式：

$$-V(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1) = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V \tag{3}$$

$$\mu_{J-T}C_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$= -\left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial p}\right]_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V \tag{4}$$

(3)式等于(4)式，所以 $\mu_{J-T}C_p = -V(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1)$

## 三　习题解答

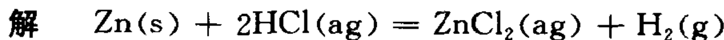
1. 如果一个体重为70kg的人能将40g巧克力的燃烧焓(628kJ)完全转变为垂直位移所要做的功，那么这点热量可支持他爬多高？

**解** $W = mgh$

$h = W/mg = 6.28 \times 10^5\text{J}/(70\text{kg} \times 9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2})$

$= 915.5\text{m}$

2. 在291K和$p^\ominus$压力下，1mol Zn(s)溶于足量稀盐酸中，置换出1mol $H_2$并放热152kJ。若以Zn和盐酸为体系，求该反应所作的功及体系内能的变化。



**解** $Zn(s) + 2HCl(ag) = ZnCl_2(ag) + H_2(g)$

$W = p\Delta V = p(V_2 - V_1) \approx pV(H_2) = nRT$

$= (1\text{mol}) \times (8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (291\text{K})$

$$= 2.42\text{kJ}$$

$$\Delta_r U_m = \frac{Q - W}{\xi} = (-152 - 2.42)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -154.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**3.** 在 373.2K 和 $p^\ominus$ 压力下，使 1mol $H_2O(l)$ 汽化。已知水在汽化时吸热 40.69kJ · mol$^{-1}$，求：(1) $W_R$，(2) $\Delta_{vap}U_m^\ominus$，(3) $\Delta_{vap}H_m^\ominus$。

**解**　(1) $W_R = p\Delta V = pV_m(g) = nRT$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(373.2\text{K})$$

$$= 3103\text{J}$$

$$= 3.10\text{kJ}$$

(2) $\Delta_{vap}U_m^\ominus = \dfrac{Q - W}{n} = (40.69 - 3.10)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 37.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) $\Delta_{vap}H_m^\ominus = Q_p = 40.69\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**4.** 理想气体等温可逆膨胀，体积从 $V_1$ 胀大到 $10V_1$，对外作了 41.85kJ 的功，体系的起始压力为 202.65kPa。

(1) 求 $V_1$。

(2) 若气体的量为 2mol，试求体系的温度。

**解**　(1) $W = nRT\ln(V_2/V_1)$

$$p_1V_1 = nRT_1 = nRT = \frac{W}{\ln(V_2/V_1)}$$

$$V_1 = \frac{W}{p_1\ln(V_2/V_1)}$$

$$= \frac{41\,850\text{J}}{(2.0265 \times 10^5\text{Pa})\ln 10}$$

$$= 8.97 \times 10^{-2}\text{m}^3$$

(2) $T = \dfrac{W}{nR\ln(V_2/V_1)}$

$$= \frac{41\,850\text{J}}{(2\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\ln 10}$$

$$= 1093\text{K}$$

5. 在 $p^\ominus$ 及 423K 时，将 1mol $NH_3$ 等温压缩到体积等于 $10dm^3$，求最少需作功多少？

(1) 假定是理想气体。

*(2) 假定服从于范德华方程式。已知范氏常数 $a = 0.417Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$。

**解** (1) $V_1 = \dfrac{nRT}{p_1}$

$$= \frac{(1mol)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(423K)}{101\,325Pa}$$

$$= 0.03469m^3$$

$$W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= (1mol)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(423K) \times \ln\frac{0.01m^3}{0.034\,69m^3}$$

$$= -4375J$$

(2) $\left(p + \dfrac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

$$\left(101\,325Pa + \frac{0.417Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}{V_m^2}\right) \times (V_m - 3.17 \times 10^{-5}m^3 \cdot mol^{-1})$$

$$= (8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(423K)$$

$$V_m^3 - 3.472 \times 10^{-2}V_m^2 + 4.17 \times 10^{-6}V_m - 1.547 \times 10^{-10} = 0$$

$$V_m = 0.03469m^3$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)\mathrm{d}V$$

$$= nRT\ln\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$= 1mol(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(423K) \times \ln\frac{0.01m^3 \quad (1mol)(3.71 \times 10^{-5}m^3 \cdot mol^{-1})}{0.034\,69m^3 - (1mol)(3.71 \times 10^{-5}m^3 \cdot mol^{-1})} +$$

$$(0.417\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2})(1\text{mol})^2\times\left(\frac{1}{0.01\text{m}^3}-\frac{1}{0.0346\text{m}^3}\right)$$

$$=-4345\text{J}$$

**6.** 已知在 373K 和 $p^\circ$ 时,1kg 液态水的体积为 1.043dm³,1kg 水汽的体积为 1677dm³,水的等压蒸发热为 40.63kJ·mol⁻¹。当 1mol 液态水,在 373K 和外压为 $p^\circ$ 时完全蒸发成水蒸气时,试求:

(1) 蒸发过程中体系对环境所作的功。

(2) 假定液态水的体积略而不计,试求蒸发过程中的功,并计算所得结果的百分误差。

(3) 假定把蒸气看作理想气体,且略去液态水的体积,求体系所作的功。

(4) 求(1)中变化的 $\Delta_{vap}H_m$ 和 $\Delta_{vap}U_m$。

(5) 解释何故蒸发热大于体系所作的功?

**解** (1) $W=p(V_g-V_l)$

$$=(101325\text{Pa})(1.677-1.043\times10^{-3})\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}(18.0\times10^{-3}\text{kg})$$

$$=3.057\text{kJ}$$

(2) $W=pV_g=(101325\text{Pa})(18.0\times10^{-3}\text{kg})\cdot(1.677\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})\times10^{-3}$

$$=3.059\text{kJ}$$

$$x=[(3059-3057)/3057]\times100\%=0.065\%$$

(3) $W=pV_g=nRT$

$$=(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(373\text{K})$$

$$=3.101\text{kJ}$$

(4) $\Delta_{vap}H_m=Q_p=40.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{vap}U_m=\frac{Q_p-W}{n}$$

$= 40.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3.057 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= 37.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(5) 水在蒸发过程中吸收的热量一部分用于胀大自身体积对外作功。另一部用于克服分子间引力，增加分子间距离，提高分子内能。(因为 $\Delta U > 0$，$\Delta U = Q - W > 0$，所以 $Q > W$)

7. 在 273.16K 和 $p^\ominus$ 时，1mol 的冰熔化为水，计算此过程中的功。已知在该情况下冰和水的密度分别为 $917 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$(将此结果与第 6 题中的(1) 相比较)。

**解** $W = p[V_m(\text{l}) - V_m(\text{s})] = p\left[\frac{W_l}{\rho_l} - \frac{W_s}{\rho_s}\right]$

$= (101325 \text{Pa})(18.02 \times 10^{-3} \text{kg}) \times \left[\frac{1}{10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{1}{917 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}\right]$

$= -0.165 \text{J}$

这是冰熔化为水的过程中体系对环境所作的功，水的体积比冰小，故功为负值。这数值很小，与上题中水在蒸发过程中所作的功相比较可以忽略不计，这是由从凝聚固相到凝聚液相，分子间引力变化不大，体积变化不大所致。

8. 10mol 的气体(设为理想气体)，压力为 1013.25kPa，温度为 300K，分别求出等温时下列过程的功：

(1) 在空气中(压力为 $p^\ominus$) 体积胀大 $1 \text{dm}^3$。

(2) 在空气中膨胀到气体的压力也是 $p^\ominus$。

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 $p^\ominus$。

**解** (1) $W = p\Delta V = (101325 \text{Pa})(10^{-3} \text{m}^3) = 101.3 \text{J}$

(2) $W = p(V_2 - V_1) = p_2\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$

$= nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$

$= (10 \text{mol})(8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(300 \text{K}) \times$

$$\left(1-\frac{101.325\text{kPa}}{1\,013.25\text{kPa}}\right)=22.45\text{kJ}$$

(3) $W=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$

$=(10\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(300\text{K})\times\left(\ln\frac{10}{1}\right)$

$=57.43\text{kJ}$

**9.** 273.2K、压力为 $5\times p^\ominus$ 的 $N_2$ 气 $2\text{dm}^3$，在外压为 $p^\ominus$ 下等温膨胀，直到 $N_2$ 气的压力也等于 $p^\ominus$ 为止。求过程中的 $W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 和 $Q$。假定气体是理想气体。

**解** $V_2=\frac{p_1V_1}{p_2}=\frac{(5\times 101\,325\text{Pa})\times 0.002\text{m}^3}{101\,325\text{Pa}}=0.01\text{m}^3$

$W=p(V_2-V_1)=101325\text{Pa}(0.01\text{m}^3-2\times 10^{-3}\text{m}^3)$

$=810.5\text{J}$

$\Delta U=\Delta H=0$

$Q=W=810.6\text{J}$

**10.** 0.02kg 乙醇在其沸点时蒸发为气体。已知蒸发热为 $858\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$。蒸气的比容为 $0.607\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$。试求过程的 $\Delta U$、$\Delta H$、$Q$、$W$(计算时略去液体的体积)。

**解** 乙醇在沸点时蒸发是等温等压可逆过程：

$Q_p=(0.02\text{kg})(858\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})=17.16\text{kJ}$

$W=p\Delta V\approx pV_g=(101325\text{Pa})(0.02\text{kg})\times$

$(0.607\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})=1230\text{J}$

$\Delta U=Q-W=(17.16-1.23)\text{kJ}=15.93\text{kJ}$

$\Delta H=Q_p=17.16\text{kJ}$

**11.** 1mol 单原子理想气体，经环程 $A$、$B$、$C$ 三步，从态 1 经态 2、态 3 又回到态 1，假设均为可逆过程。已知该气体的 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$。试计算各个状态的压力 $p$ 并填充下表。

| 步　骤 | 过程的名称 | $Q$ | $W$ | $\Delta U$ |
|---|---|---|---|---|
| $A$ | | | | |
| $B$ | | | | |
| $C$ | | | | |

**解**　状态 1　$V_1 = 0.0224\text{m}^3$

$T_1 = 273\text{K}$　$p_1 = 101.3\text{kPa}$

状态 2　$V_2 = 0.0224\text{m}^3$

$T_2 = 546\text{K}$　$p_2 = 202.6\text{kPa}$

状态 3　$V_3 = 0.0448\text{m}^3$

$T_3 = 546\text{K}$　$p_3 = 101.3\text{kPa}$

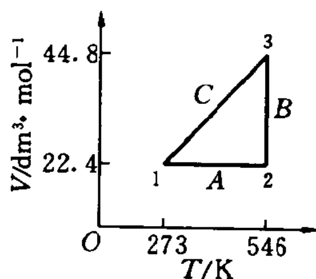



图 1-10

途径 $A$：等容过程。

$$W_A = 0$$

$$\Delta U_A = Q_A = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T$$

$$= nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\left(\frac{3}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\right) \times (546 - 273)\text{K}$$

$$= 3405\text{J}$$

途径 $B$：等温过程。

$$\Delta U_B = 0$$

$$Q_B = W_B = nRT\ln\frac{V_3}{V_2}$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(546\text{K}) \ln\frac{0.0448\text{m}^3}{0.0224\text{m}^3}$$

$$= 3147\text{J}$$

途径 $C$：等压过程。

$$W_C = p(V_1 - V_3)$$
$$= 101.3\text{kPa} \times (0.0224\text{m}^3 - 0.0448\text{m}^3) \times 10^3$$
$$= -2269\text{J}$$
$$Q_C = \int_{T_2}^{T_1} C_p \text{d}T = nC_{p,\text{m}}(T_1 - T_2)$$
$$= (1\text{mol})\left(\frac{5}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\right) \times$$
$$(273\text{K} - 546\text{K})$$
$$= -5674\text{J}$$
$$\Delta U_C = Q_C - W_C = -3405\text{J}$$

| 步　骤 | 过程名称 | $Q$/J | $W$/J | $\Delta U$/J |
|---|---|---|---|---|
| $A$ | 等容 | 3 405 | 0 | 3 405 |
| $B$ | 等温 | 3 147 | 3 147 | 0 |
| $C$ | 等压 | − 5 674 | − 2 269 | − 3 405 |

**12.** 见例题 10。

**13.** 1mol 单原子理想气体，始态为 $2 \times 101.325\text{kPa}$、$11.2\text{dm}^3$，经 $pT =$ 常数的可逆过程（即过程 $pT =$ 常数）压缩到终态为 $4 \times 101.325\text{kPa}$，已知 $C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R$。求：

(1) 终态的体积和温度。

(2) $\Delta U$ 和 $\Delta H$。

(3) 所作的功。

**解**　(1) $T_1 = \dfrac{p_1V_1}{nR}$

$$= \frac{(2 \times 101\,325\text{Pa})(0.011\,2\text{m}^3)}{(1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})}$$
$$= 273\text{K}$$

$pT =$ 常数　$p_1T_1 = p_2T_2$

$$T_2 = \frac{p_1T_1}{p_2} = \frac{(2 \times 101\,325\text{Pa})(273\text{K})}{(4 \times 101\,325\text{Pa})}$$

$$= 136.5\text{K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(136.5\text{K})}{(4\times 101\,325\text{Pa})}$$

$$= 2.8\times 10^{-3}\text{m}^3$$

(2) 理想气体任何过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \text{d}T \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{d}T$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\times\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$

$$(136.5\text{K} - 273\text{K})$$

$$= -1702\text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\times\frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$

$$(136.5\text{K} - 273\text{K})$$

$$= -2837\text{J}$$

(3) $W = \int p\text{d}V$

$$pT = C \quad V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{C}$$

$$\text{d}V = \frac{2nRT}{C}\text{d}T$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C}{T}\,\frac{2nRT}{C}\text{d}T$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} 2nR\text{d}T = 2nR(T_2 - T_1)$$

$$= 2(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$

$$(136.5\text{K} - 273\text{K})$$

$$= -2270\text{J}$$

另解 $\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow pV^{0.5} = \text{常数}$

$$W=\frac{nR}{\delta-1}(T_1-T_2)$$

$$=\frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}{0.5-1}(273\text{K}-136.5\text{K})$$

$$=-2207\text{J}$$

**14.** 设有压力为 $p^\ominus$、温度为 293K 的理想气体 $3\text{dm}^3$，在等压下加热，直到最后的温度为 353K 为止。计算过程中的 $W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 和 $Q$。已知该气体的等压热容为 $C_{p,\text{m}}=(27.28+3.26\times 10^{-3}T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

**解** $$n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{(101\,325\text{Pa})(0.003\text{m}^3)}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293\text{K})}$$

$$=0.125\text{mol}$$

$$V_2=\frac{nRT_2}{p_2}$$

$$=\frac{(0.125\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(325\text{K})}{101\,325\text{Pa}}$$

$$=3.61\times10^{-3}\text{m}^3$$

$$W=p(V_2-V_1)$$

$$=101325\text{Pa}(3.61\times10^{-3}\text{m}^3-0.003\text{m}^3)$$

$$=61.8\text{J}$$

$$\Delta H=Q_p=\int_{T_1}^{T_2}C_p\text{d}T=n\int_{T_1}^{T_2}C_{p,\text{m}}\text{d}T$$

$$=n\int_{293\text{K}}^{353\text{K}}[(27.28+3.26\times10^{-3}T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]\text{d}T$$

$$=0.125\text{mol}\Big[27.28(353\text{K}-293\text{K})+\frac{1}{2}\times3.26\times 10^{-3}[(353\text{K})^2-(293\text{K})^2]\Big]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=212.5\text{J}$$

$$\Delta U=Q-W=212.5\text{J}-61.8\text{J}=150.7\text{J}$$

**15.** 证明：$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=C_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，并证明对于理想气体有

$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$。

**解** (1) $U = H - pV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 理想气体的内能和焓只是温度的函数，若温度不变焓也不变。

令 $H = f(T,V)$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

若 $\mathrm{d}T = 0$ 则 $\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = 0$

因为 $\mathrm{d}V \neq 0$ 所以 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

(3) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$

对理想气体$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 所以 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$

**16.** 证明：$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

$$(C_p - C_V) = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

**解** (1) $U = H - pV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p - p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

$$= C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

(2) $C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\frac{\partial (H - pV)}{\partial T}\right]_V$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (1)$$

令 $H = f(T,p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

**17.** 见例题 15。

**18.** 在标准压力 $p^\ominus$ 下,把一个极微小的冰块投入 0.1kg、268K(即 $-5$℃)的水中(过冷),结果使体系的温度变为 273K,并有一定数量的水凝结成冰。由于过程进行得很快,可以看作是绝热的。已知冰的熔解热为 $333.5\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,在 268 ~ 273K 之间水的比热为 $4.21\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$。

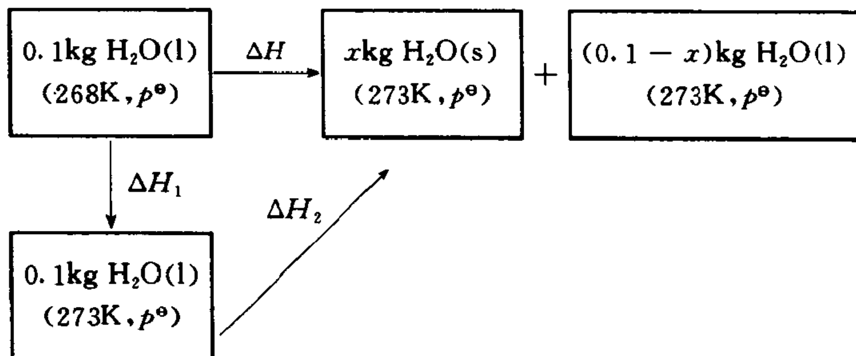
(1) 写出体系物态的变化,并求出 $\Delta H$。

(2) 求析出冰多少克。

**解** (1) 这是个绝热等压过程

$$\Delta H = Q_p = 0$$

(2) 极微小冰块作为晶体,不计质量不计热效应。




$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$(0.1\text{kg})(4.21\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1})(273\text{K}-268\text{K})+(-333.5\text{kJ}$
$\cdot\text{kg}^{-1})x=0$

$$x=6.31\times10^{-3}\text{kg}$$

**19.** 1mol 氢在 298.2K 和压力为 $p^\ominus$ 下经可逆绝热过程压缩到 $5\text{dm}^3$,计算:

(1) 氢气的最后温度。

(2) 氢气的最后压力。

(3) 需作功多少焦耳。

**解** (1) 设 $H_2$ 为理想气体

$$V_1=\frac{nRT_1}{p}=\frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})}{101\,325\text{Pa}}$$

$$=0.02447\text{m}^3$$

$$\gamma=\frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}}=\frac{(5/2)R+R}{(5/2)R}=\frac{7}{5}=1.4$$

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2=T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=298.2\text{K}\left(\frac{0.024\,47\text{m}^3}{0.005\text{m}^3}\right)^{1.4-1}$$

$$=562.8\text{K}$$

(2) $$p_2=\frac{nRT_2}{V_2}=\frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(562.8\text{K})}{0.005\text{m}^3}$$

$$=935.8\text{kPa}$$

(3) $$W=C_V(T_1-T_2)=\frac{5}{2}R(T_1-T_2)$$

$$=\frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K}-562.8\text{K})$$

$$=-5500\text{J}$$

**20.** 理想气体经可逆的多方过程膨胀,$pV^n=C$。式中 $C$、$n$ 均为常数,$n>1$。

(1) 若 $n=2$, 1mol 气体从 $V_1$ 胀大到 $V_2$,$T_1=573\text{K}$, $T_2=473\text{K}$,求过程中的 $W$。

(2) 如 $C_{V,\text{m}}=20.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,求 $Q$、$\Delta U$ 和 $\Delta H$。

**解** (1) $pV^n = C \quad n = 2 \quad p = \dfrac{C}{V^2}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2}\mathrm{d}V = C\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$
$$= p_1V_1 - p_2V_2 = nR(T_1 - T_2)$$
$$= (1\mathrm{mol})(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})(573\mathrm{K} - 473\mathrm{K})$$
$$= 831.4\mathrm{J}$$

(2) 对于理想气体

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\mathrm{d}T = nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$
$$= (1\mathrm{mol})(20.9\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})(473\mathrm{K} - 573\mathrm{K})$$
$$= -2090\mathrm{J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p\mathrm{d}T = nC_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T)$$
$$= (1\mathrm{mol})(20.9 + 8.314)\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \times (473\mathrm{K} - 573\mathrm{K})$$
$$= -2921.4\mathrm{J}$$

$$Q = \Delta U + W = -2090\mathrm{J} + 831.4\mathrm{J} = -1258.6\mathrm{J}$$

*21. 在 298K 时，有一定量的单原子理想气体$\left(C_{V,\mathrm{m}} = \dfrac{3}{2}R\right)$，从始态 $20 \times 101.325\mathrm{kPa}$ 及 $20\mathrm{dm}^3$ 经下列不同过程膨胀到终态压力为 101.325kPa，求 $\Delta U$，$\Delta H$，$Q$ 及 $W$。

(1) 等温可逆膨胀。

(2) 绝热可逆膨胀。

(3) 以 $\delta = 1.3$ 的多方过程可逆膨胀。

并在 $p$-$V$ 图上画出三种体积功的示意图，试比较三种功的大小。

**解** (1) 等温可逆过程：$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{(20 \times 101\,325\mathrm{Pa})(0.020\mathrm{m}^3)}{(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})(298\mathrm{K})}$$
$$= 16.36\mathrm{mol}$$

$$Q = W = nRT\ln p_1/p_2$$
$$= (16.36\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298\text{K})$$
$$\ln\frac{20\times p^\ominus}{p^\ominus}$$
$$= 1.214\times 10^5\text{J} = 121.4\text{kJ}$$

（2）绝热可逆过程

$$Q = 0$$
$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{(5/2)R}{(3/2)R} = 1.667$$
$$P_1^{1-\gamma}T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma}T_2^\gamma$$
$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}T_1 = \left(\frac{20\times p^\ominus}{P^\ominus}\right)^{\frac{1-1.667}{1.667}}(298\text{K}) = 89.9\text{K}$$
$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$
$$= (16.36\text{mol})\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$
$$(89.9\text{K} - 298\text{K})$$
$$= -4.245\times 10^4\text{J} = -42.45\text{kJ}$$
$$W = -\Delta U = 42.45\text{kJ}$$
$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n\frac{5}{2}R(T_2 - T_1)$$
$$= (16.36\text{mol})\frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$
$$(89.9\text{K} - 298\text{K})$$
$$= -7.076\times 10^4\text{J} = -70.76\text{kJ}$$

（3）多方可逆过程

$$pV^\delta = C$$
$$pV = nRT$$

联立上二式得：$p^{1-\delta}T^\delta = C'$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\delta}{\delta}}T_1 = \left(\frac{20\times p^\ominus}{p^\ominus}\right)^{\frac{1-1.3}{1.3}}(298\text{K})$$

$$= 149.3\text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= (16.36\text{mol})\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (149.3\text{K} - 298\text{K})$$

$$= -3.034 \times 10^4\text{J} = -30.34\text{kJ}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= (16.36\text{mol}) \times \frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (149.3\text{K} - 298\text{K})$$

$$= -5.056 \times 10^4\text{J} = -50.56\text{kJ}$$

$$W = \frac{nR}{1-\delta}(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{1}{1-1.3}(16.36\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (149.3\text{K} - 298\text{K})$$

$$= 6.742 \times 10^4\text{J} = 67.42\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U + W = -30.34\text{kJ} + 67.42\text{kJ} = 37.08\text{kJ}$$

上述三种不同过程的体积功图示如下：

始态：$p_1 = 20 \times p^\ominus$

$V_1 = 0.02\text{m}^3$

终态：$p_2 = p^\ominus$

(1) 等温可逆过程：$pV = C$

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = 0.4\text{m}^3$$

(2) 多方可逆过程：

$$pV^{1.3} = C$$

$$V_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{1.3}}V_1 = 0.02\text{m}^3$$

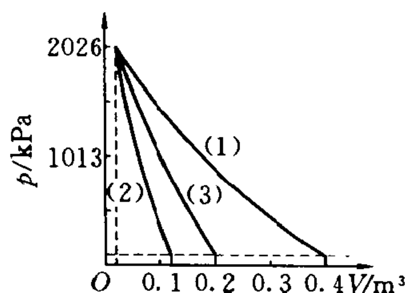



图 1-11

(3) 绝热可逆过程：$pV^{1.67}=C \quad V_2=\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{1.67}}V_1=0.12\text{m}^3$

曲线下的面积就是功值，由此可见功的大小次序与计算值相同：

$$W_{(1)}>W_{(3)}>W_{(2)}$$

**22.** 1mol 单原子理想气体从始态 298K、202.65kPa 经下列途径使其体积加倍，试计算每种途径的终态压力及各过程的 $Q$、$W$ 和 $\Delta U$ 值，画出 $p$-$V$ 示意图，并把 $\Delta U$ 和 $W$ 值按大小次序排列。

(1) 等温可逆膨胀。

(2) 绝热可逆膨胀。

(3) 沿着 $p/\text{Pa}=10\,132.5V_\text{m}/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})+b$ 的途径可逆变化。

**解** 始态：

$$p_1=202.65\text{kPa}$$

$$T_1=298\text{K}$$

$$n=1\text{mol}$$

$$V_{\text{m},1}=\frac{RT_1}{P_1}=12.24\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_{\text{m},2}=2V_{\text{m},1}=24.48\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

(1) 等温可逆膨胀

$$p_2=\frac{p_1V_1}{V_2}=\frac{P_1}{2}=101.325\text{kPa}$$

$$\Delta U=0$$

$$Q=W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln 2$$

$$=1718\text{J}$$

(2) 绝热可逆过程

单原子理想气体：

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad p_2 = 63.83\text{kPa}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad T_2 = 187.7\text{K}$$

$$\Delta U = C_V(T_1 - T_2)$$

$$= (1\text{mol})\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (187.7 - 298.2)\text{K}$$

$$= -1376\text{J}$$

$$W = Q - \Delta U = 1376\text{J}$$

(3) 沿着 $p/\text{Pa} = 10\,132.5 V_m/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}) + b$ 的途径

$$202\,650 = 10\,132.5 \times 12.24 + b$$

$$b = 78\,628$$

$$p_2/\text{Pa} = 10\,132.5 \times 24.48 + 78\,628 = 326\,672$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = 961.8\text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (961.8\text{K} - 298.2\text{K}) = 8\,276\text{J}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} [10\,132.5 V_m/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}) + b]\text{Pa d}V$$

$$= \frac{1}{2}(10\,132.5\text{Pa}/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})(V_2^2 - V_1^2) + b(V_2 - V_1)\text{Pa}$$

$$= \frac{1}{2}(10\,132.5\text{Pa}/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})[(24.48\text{dm}^3)^2 - (12.24\text{dm}^3)^2] \times 10^{-3} + (78\,628\text{Pa}) \times 24.48\text{dm}^3 - 12.24\text{dm}^3) \times 10^{-3}$$

$= 3\,239\text{J}$

$Q = \Delta U + W = (8276 + 3\,239) \times 10^{-3}\text{kJ}$

$= 11.52\text{kJ}$

上述三条不同途径的 $p$-$V$ 图如下所示

在 $p$-$V$ 图中，$a$、$b$、$c$ 三条线下的面积大小次序可得功的大小：

$W_b < W_a < W_c$

由于终态体积相同，$p$ 大 $T$ 也大，从图中得

$p_b < p_a < p_c$

则：$T_b < T_a < T_c$，理想气体的内能是温度的函数，则

$\Delta U_b < \Delta U_a < \Delta U_c$

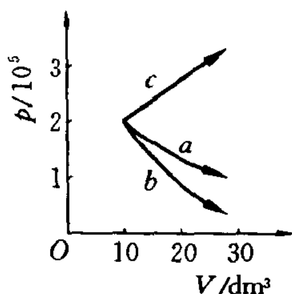



图 1-12

**23.** 某一热机的低温热源为 313K，若高温热源分别为

(1) 373K（在 $p^\ominus$ 下水的沸点）。

(2) 538K（是压力为 $50 \times p^\ominus$ 下水的沸点）。

试分别计算该热机的理论转换系数。

**解** (1) $\eta = \dfrac{T_2 - T_1}{T_2} = \dfrac{373\text{K} - 313\text{K}}{373\text{K}} \times 100\% = 16.1\%$

(2) $\eta = \dfrac{T_2 - T_1}{T_2} = \dfrac{538\text{K} - 313\text{K}}{538\text{K}} \times 100\% = 41.8\%$

**24.** 某电冰箱内的温度为 273K，室温为 298K，今欲使 1kg 273K 的水变成冰，问最少需作功若干？已知 273K 时冰的熔化热为 $335\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$。

**解** $\beta = \dfrac{Q_1}{W} = \dfrac{T_1}{T_2 - T_1}$

$W = Q_1 \dfrac{T_2 - T_1}{T_1}$

$= (335\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})(1\text{kg}) \times \dfrac{298\text{K} - 273\text{K}}{273\text{K}}$

$= 30.68\text{kJ}$

**25.** 在 573K 及 $0 \sim 6 \times 10^6\text{Pa}$ 的压力范围内,$N_2(g)$ 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T}$ 与温度无关,并可用下式表示:

$$\mu_{J-T} = 1.42 \times 10^{-7}\text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} - (2.60 \times 10^{-14}\text{K} \cdot \text{Pa}^{-2})p$$

当 $N_2(g)$ 自 $6.0 \times 10^6\text{Pa}$ 作节流膨胀到 $2.1 \times 10^6\text{Pa}$ 时,求温度的变化。

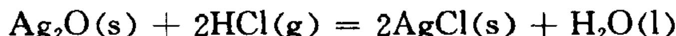
**解** $\mu_{J-T} = \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T}\text{d}p = \int_{6\times10^6\text{Pa}}^{2\times10^6\text{Pa}} [1.42 \times 10^{-7}\text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} - (2.60 \times 10^{-14}\text{K} \cdot \text{Pa}^{-2})p]\text{d}p$$

$$= (1.42 \times 10^{-7}\text{K} \cdot \text{Pa}^{-1})(2 \times 10^6\text{Pa} - 6 \times 10^6\text{Pa}) - \frac{1}{2} \times 2.60 \times 10^{-14}[(2 \times 10^6\text{Pa})^2 - (6 \times 10^6\text{Pa})^2]\text{K} \cdot \text{Pa}^{-2}$$

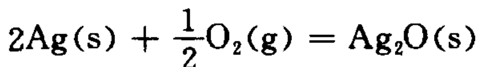
$$= -0.152\text{K}$$

**26.** 根据下列反应的反应热,求 298.15K 时 AgCl 的生成热 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}, T)$。



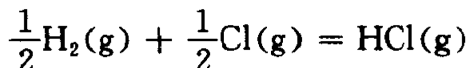
$Ag_2O(s) + 2HCl(g) = 2AgCl(s) + H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -324.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1)



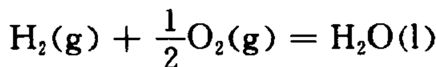
$2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Ag_2O(s)$

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -30.57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2)



$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl(g) = HCl(g)$

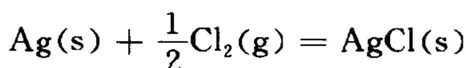
$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -92.31\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3)



$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -285.84\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4)

**解** $(1) \times \frac{1}{2} + (2) \times \frac{1}{2} + (3) - (4) \times \frac{1}{2}$ 得:



$$Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = AgCl(s)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(AgCl, T) = \frac{1}{2}\Delta_r H_m^\ominus(1) + \frac{1}{2}\Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3) - \frac{1}{2}\Delta_r H_m^\ominus(4)$$

$$= \frac{1}{2}(-324.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + \frac{1}{2}(-30.57\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-92.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - \frac{1}{2}(-285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= -127.14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**27.** 0.500g 正庚烷放在弹形量热计中，燃烧后温度升高 2.94K。若量热计本身及其附件的热容量为 $8.177\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$，计算 298K 时正庚烷的燃烧焓(量热计的平均温度为 298K)。

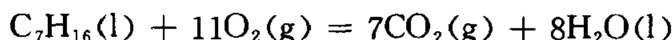
**解** 0.500g 正庚烷燃烧后放出的恒容热效应为

$$Q_V = (8.177\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1})(-2.94\text{K}) = -24.04\text{kJ}$$

1mol 正庚烷燃烧后放出的等容热效应为

$$\Delta_C U_m = \frac{Q_V}{W/M} = -\frac{24.04\text{kJ}}{0.500\text{g}/(100.2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}$$

$$= -4818\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) = 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

正庚烷的燃烧焓为：

$$\Delta_C H_m^\ominus(C_7H_{16}, T) = \Delta_C U_m + \sum_B \nu_B RT$$

$$= -4818\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (7-11)\times(8.314\times10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298\text{K})$$

$$= -4828\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**28.** 在 298.15K 及 $p^\ominus$ 压力时，设环丙烷、石墨及氢的燃烧焓($\Delta_C H_m^\ominus$)分别为 −2092、−393.8 及 $-285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。若已知丙烯(气)的 $\Delta_f H_m^\ominus = 20.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求：

(1) 环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

(2) 环丙烷异构化变为丙烯的 $\Delta_r H_m$。

**解** $3C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_3H_6$(环丙烷)

该反应的反应热就是环丙烷的生成焓

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_3H_6) = \Delta_r H_m^\ominus(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_C H_m^\ominus(B)$$

$$= 3\Delta_C H_m^\ominus\{C(s)\} + 3\Delta_C H_m^\ominus\{H_2(g)\} - \Delta_C H_m^\ominus\{C_3H_6(g)\}$$

$$= 3(-393.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 3(-285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-2092\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 53.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $C_3H_6$(环) $\longrightarrow CH_3CH = CH_2$

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{丙烯}, T) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷}\ T)$$

$$= 20.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 53.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -32.58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**29.** 已知在 298K 及标准压力 $p^\ominus$ 下,石墨升华为碳原子的升华热估计为 $711.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$H_2 = 2H$(气) 的离解热为 $431.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。$CH_4$ 的生成焓为 $-74.78\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。根据上述数据计算 $C(g) + 4H(g) = CH_4(g)$ 的 $\Delta_r H_m$。这个数值的 $\frac{1}{4}$ 称为 C—H 键的"键焓"(平均值)。

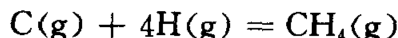
**解** (1) $C(s) = C(g)$ $\quad \Delta_r H_m(1) = 711.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) $H_2(g) = 2H(g)$ $\quad \Delta_r H_m(2) = 431.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$

$$\Delta_r H_m(3) = -74.78\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) − (1) − 2(2) 得:



$$C(g) + 4H(g) = CH_4(g)$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m(3) - \Delta_r H_m(1) - 2\Delta_r H_m(2)$$

$$= (-74.78 - 711.1 - 2 \times 431.7)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -1649\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**30.** 在量热计中使 $0.1\mathrm{dm^3}$ $0.500\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的醋酸与 $0.1\ \mathrm{dm^3}$ $0.500\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 NaOH 溶液混合。温度从 298.16K 升高到 300.71K。已知量热计的热容量为 $150.5\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$0.250\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 醋酸钠溶液的热容量为 $4.03\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$。溶液的密度为 $0.963\mathrm{kg.dm^{-3}}$。计算每摩尔醋酸的中和热。

**解** 设 $Q_1$ 为量热计温度升高 $\Delta T$ 所吸收的热量，$Q_2$ 为 NaAc 溶液温度升高 $\Delta T$ 所吸收的热量。

$$-Q(\text{中和}) = Q_1 + Q_2 = C_1\Delta T + C_2W_2\Delta T = (C_1 + C_2V\rho)\Delta T$$

$$= [150.5\mathrm{J\cdot K^{-1}} + (4.03\times10^3\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}})\times(0.1\mathrm{dm^3} + 0.1\mathrm{dm^3})(0.963\mathrm{kg\cdot dm^{-3}})]\times(300.71\mathrm{K} - 298.16\mathrm{K})$$

$$= 2363\mathrm{J}$$

$$\Delta_r H_m(\mathrm{HAc}) = \frac{Q(\text{中和})}{n(\mathrm{HAc})} = \frac{-2363\mathrm{J}}{(0.5\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})(0.1\mathrm{dm^3})}$$

$$= -47.26\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

**31.** 反应 $\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{H_2O(l)}$，在 298K 时，反应热为 $-285.84\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。试计算反应在 800K 时的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus(800\mathrm{K})$。

已知：$\mathrm{H_2O(l)}$ 在 373K、$p^\ominus$ 时的蒸发热为 $40.65\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

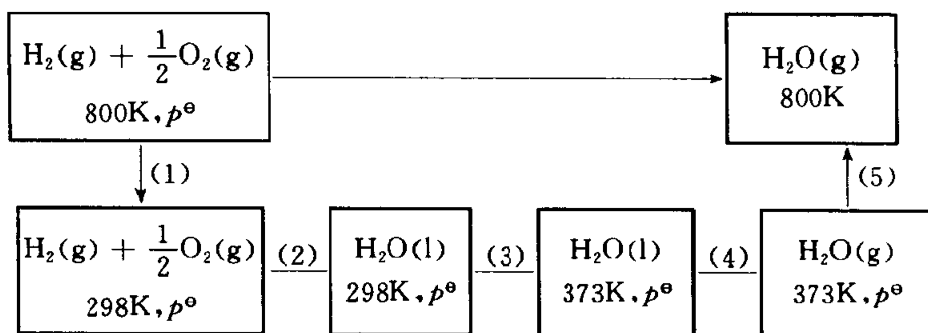
$C_{p,m}(\mathrm{H_2}) = 29.07\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} - (8.36\times10^{-4}\mathrm{J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1}})T$

$C_{p,m}(\mathrm{O_2}) = 36.16\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} + (8.45\times10^{-4}\mathrm{J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1}})T$

$C_{p,m}\{\mathrm{HgO(l)}\} = 75.26\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$C_{p,m}\{\mathrm{H_2O(g)}\} = 30.00\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} + (10.7\times10^{-3}\mathrm{J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1}})T$

**解** 设计如下过程：




$$\Delta_r H_m(1) = \int_{800\text{K}}^{298\text{K}} \left[C_{p,m}(H_2) + \frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)\right]\text{d}T$$

$$= \int_{800\text{K}}^{298\text{K}} [47.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - (4.14\times10^{-4}\text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1})T]\text{d}T$$

$$= (47.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298\text{K} - 800\text{K}) - \left(\frac{1}{2}\times4.14\times10^{-4}\text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}\right)\times [(298\text{K})^2 - (800\text{K})^2]$$

$$= -23419.5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_m(2) = -285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$(题意)

$$\Delta_r H_m(3) = \int_{298\text{K}}^{373\text{K}} C_{p,m}\{H_2O(l)\}\text{d}T$$

$$= \int_{298\text{K}}^{373\text{K}} (75.26\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\text{d}T$$

$$= 5644.4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(4) = 40650\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(5) = \int_{373\text{K}}^{800\text{K}} C_{p,m}\{H_2O(g)\}\text{d}T$$

$$= \int_{373\text{K}}^{800\text{K}} [30.00\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + (10.7\times10^{-3}\text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1})T]\text{d}T$$

$$= 15531.7\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(2) + \Delta_r H_m(3) + \Delta_r H_m(4) +$$

$$\Delta_r H_m(5)$$
$$= -247.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**32.** 某高压容器中含有未知气体，可能是氮或氩气。今在 298K 时，取出一些样品，从 $5\text{dm}^3$ 绝热可逆膨胀到 $6\text{dm}^3$，温度降低了 21K。试问能否判断容器中是何种气体？设振动的贡献可忽略不计。

**解** 忽略振动能对 $C_V$ 的贡献，单原子理想气体的 $C_{V,m} = (3/2)R$，$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = (5/2)R/(3/2)R = 1.67$。双原子理想气体 $C_{V,m} = (5/2)R$，$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = (7/2)R/(5/2)R = 1.4$。

绝热可逆过程：

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$$
$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$
$$\frac{298\text{K}}{298\text{K}-21\text{K}} = \left(\frac{6\text{dm}^3}{5\text{dm}^3}\right)^{\gamma-1}$$
$$\gamma = 1.4$$

故容器中的气体应该是 $N_2$。

**33.** 将 $H_2O$ 看作刚体非线型分子，用经典理论来估计其气体的 $C_{p,m}$ 值是多少？如果升高温度，将所有振动项的贡献都考虑进去，这时 $C_{p,m}$ 值又是多少？

**解** （1）经典理论将分子视为刚体，无振动能，每个分子的平动自由度为 3，非线型分子的转动自由度为 3。每个平动自由度和每个转动自由度对能量的贡献为 $\frac{1}{2}kT$。

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_v = 3\times\left(\frac{1}{2}kT\right) + 3\times\left(\frac{1}{2}kT\right) = 3kT$$
$$E_m = L\cdot\epsilon = L\cdot 3kT = 3RT$$
$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial E_m}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(3RT)}{\partial T}\right]_V = 3R$$
$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 4R = 4\times(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$= 33.26\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

(2) 如果温度升高，振动能全部释放出来。非线型分子的振动自由度为$(3n-6)$，每个振动自由度对能量的贡献为$kT$。

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v$$

$$= 3 \times \frac{1}{2}kT + 3 \times \frac{1}{2}kT + (3 \times 3 - 6)kT$$

$$= 6kT$$

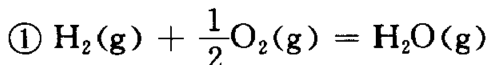
$$E_m = L \cdot \epsilon = 6RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial E_m}{\partial T}\right)_V = 6R$$

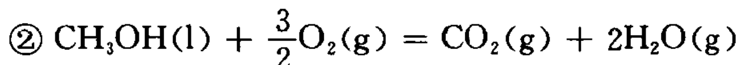
$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7R = 7 \times (8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})$$

$$= 58.20\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

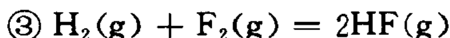
**34.** 下列反应可用来表示常用动力火箭中的反应：



① $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$



② $CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g)$



③ $H_2(g) + F_2(g) = 2HF(g)$

(1) 分别计算 298.2K 时，各个反应每千克反应物的焓变。

(2) 因为当排出气体的摩尔质量较低时，推力便较大，试将生成物摩尔质量（在反应②中用平均摩尔质量）去除每千克发生的热，再根据推动效果的次序将以上反应加以排列。所需热力学数据自行查阅。

**解** (1) ① $\Delta_r H^\ominus(1) = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus(1)}{M\{H_2O(g)\}} = \dfrac{\Delta_f H_m^\ominus\{H_2O(g)\}}{M\{H_2O(g)\}}$

$$= -\frac{241.83\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{0.018\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}$$

$$= -13\,435\mathrm{kJ \cdot kg^{-1}}$$

② $\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_f H_m^\ominus\{CO_2(g)\} + 2\Delta_f H_m^\ominus\{H_2O(g)\} - \Delta_f H_m^\ominus\{CH_3OH(l)\}$

$= [-393.51 + 2 \times (-241.83) -$

$$(-238.64)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-638.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus(2)=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(2)}{M\{CO_2(g)+2H_2O(g)\}}$$
$$=-\frac{638.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{(44+2\times 18)\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$$
$$=-7981.6\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

③ $\Delta_r H_m^\ominus(3)=2\Delta_f H_m^\ominus\{HF(g)\}$
$$=2\times(-268.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$=-537.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus(3)=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(3)}{M\{2HF(g)\}}$$
$$=-\frac{537.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\times 20\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$$
$$=-13\,430\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(2) ① $\dfrac{\Delta_r H^\ominus(1)}{M}=\dfrac{-13\,435\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}}{18\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$
$$=-7.464\times 10^5\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$$

② $$\frac{\Delta_r H^\ominus(2)}{\overline{M}\{CO_2(g)+2H_2O(g)\}}$$
$$=-\frac{7\,981.6\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}}{\frac{1}{3}(44+2\times 18)\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$$
$$=-2.993\times 10^5\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$$

③ $\dfrac{\Delta_r H^\ominus(3)}{M\{HF(g)\}}=\dfrac{-13\,430\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}}{20\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$
$$=-6.715\times 10^5\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$$

推动效果次序为:① > ③ > ②

## 四　自测题

**(一) 选择题**

**1. 物质的量为 $n$ 的纯理想气体,该气体的哪一组物理量确定后,**

其它状态函数方有定值？（　）

(*a*) $p$　(*b*) $V$　(*c*) $T$、$U$　(d) $T$、$p$

**2.** 有一真空绝热瓶子，通过阀门和大气相隔。当阀门打开时，大气（视为理想气体）进入瓶内，此时瓶内气体的温度将（　）

(*a*) 升高　(*b*) 降低　(*c*) 不变　(*d*) 不确定

**3.** 公式 $\Delta H = Qp$ 适用于下列过程中的（　）

(*a*) 理想气体从 1013.25kPa 反抗恒定的外压 101.325kPa 膨胀

(*b*) 273K、101.325kPa 下冰融化成水

(*c*) 298K、101.325kPa 下电解 $CuSO_4$ 水溶液

(*d*) 气体从状态 I 等温可逆变化到状态 II

**4.** 可逆机的效率为 $\eta$，冷冻机的冷冻系数为 $\beta$，则 $\eta$ 和 $\beta$ 的数值满足（　）

(*a*) $\eta < 1, \beta < 1$　(*b*) $\eta \leqslant 1, \beta \leqslant 1$

(*c*) $\eta < 1, \beta > 1$　(*d*) $\eta < 1$，$\beta$ 可以小于、等于、大于 1

**5.** 对于一定量的理想气体，有可能发生的过程是（　）

(1) 对外作功且放出热量

(2) 恒容绝热升温、无非膨胀功

(3) 恒压绝热膨胀

(4) 恒温绝热膨胀

(*a*) (1)、(4)　(*b*) (2)、(3)

(*c*) (3)、(4)　(*d*) (1)、(2)

**6.** 实际气体经节流膨胀后，（　）

(*a*) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

(*b*) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$

(*c*) $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$

(*d*) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

**7.** 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$（$b$ 大于零的常数），此气

体向真空绝热膨胀后的温度 (　　)

($a$) 不变　($b$) 上升　($c$) 下降　($d$) 不确定

**8.** 根据定义：等压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，等容压力系数 $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，等温压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$，$\alpha$、$\beta$、$\kappa$ 三者间的关系为 (　　)

($a$) $\alpha \cdot \beta = p \cdot \kappa$　($b$) $\alpha \cdot \beta \cdot \kappa = 1$

($c$) $\alpha \cdot \kappa = \beta / p$　($d$) $\alpha = p \cdot \beta \cdot \kappa$

**9.** 范氏气体经 Joule 实验后(绝热向真空膨胀)气体的温度将 (　　)

($a$) 上升　($b$) 下降　($c$) 不变　($d$) 不确定

**10.** 有一容器四壁导热，上部有一可移动的活塞，在该容器中同时放入锌粒和盐酸，发生化学反应后活塞将上移一定距离，以锌粒和盐酸为体系，则 (　　)

($a$) $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$

($b$) $Q < 0, W = 0, \Delta U > 0$

($c$) $Q = 0, W > 0, \Delta U < 0$

($d$) $Q = 0, W > 0, \Delta U = 0$

**11.** 1mol、373K、$p^\ominus$ 下的水经下列两个不同过程达到 373K、$p^\ominus$ 下的水汽：(1) 等温可逆蒸发，(2) 真空蒸发。这两个过程中功和热的关系为 (　　)

($a$) $W_1 > W_2, Q_1 > Q_2$　($b$) $W_1 < W_2, Q_1 < Q_2$

($c$) $W_1 = W_2, Q_1 = Q_2$　($d$) $W_1 > W_2, Q_1 < Q_2$

**12.** 1mol 液体苯在 298K 时置于弹式量热计中完全燃烧，生成水和二氧化碳气体，同时放热 $3264 kJ \cdot mol^{-1}$，则其等压燃烧焓为 (　　)

($a$) $3268\ kJ \cdot mol^{-1}$　($b$) $-3265 kJ \cdot mol^{-1}$

($c$) $3264\ kJ \cdot mol^{-1}$　($d$) $-3268\ kJ \cdot mol^{-1}$

13. $p^\ominus$下，C(石墨) + $O_2$(g) = $CO_2$(g) 的反应热为 $\Delta_r H_m^\ominus$、下列说法中错误的是 (　　)

(*a*) $\Delta_r H_m$ 就是 $CO_2$(g) 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

(*b*) $\Delta_r H_m$ 是 C(石墨) 的燃烧焓

(*c*) $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus$

(*d*) $\Delta_r H_m^\ominus > \Delta_r U_m^\ominus$

14. 在等压下，无论用什么手段进行一个 A + B = C 的反应，若 $\Delta_r H_m > 0$，则该反应一定为 (　　)

(*a*) 吸热反应　　(*b*) 放热反应

(*c*) 视反应手段而定　　(*d*) 无热量变化

15. 已知 298K、101.325kPa 下，甲烷的标准摩尔生成焓为 $-74.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，固态石墨的原子化焓（即稳定单质变为单个气态原子的焓变）为 $717\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，氢气的原子化焓为 218 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。则 C—H 键的键焓为 (　　)

(*a*) $208\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　(*b*) $416\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(*c*) $624\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　(*d*) $832\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**（二）填充题**

1. 1mol HCl(g) 在 298K、$p^\ominus$ 下，溶于水中，$Q$ ____ 0；$W$ ____ 0；$\Delta H$ ____ 0。

2. 给自行车打气时，把气筒内的空气作为体系，设气筒、橡皮管和轮胎均不导热，则该过程中 $Q$ ____ 0；$W$ ____ 0。

3. 在一封闭的铝锅内装半锅水，放在炉子上加热，以水和蒸汽为体系，则 $Q$ ____ 0；$W$ ____ 0；$\Delta U$ ____ 0；$\Delta H$ ____ 0。

4. 273K、$p^\ominus$ 下，1mol 固体冰融化为水，其 $Q$ ____ 0；$W$ ____ 0；$\Delta U$ ____ 0；$\Delta H$ ____ 0。

5. 在一个绝热箱内装有浓硫酸和水，开始中间用隔膜分开，然后弄破隔膜，使水和浓硫酸混合。以水和硫酸为体系，则 $Q$ ____ 0；$W$ ____ 0；$\Delta U$ ____ 0。

6. 1mol 单原子理想气体始态为 273K、$p^\ominus$，经下列过程：(*a*) 恒容升温 1K；(*b*) 恒温压缩至体积缩减一半；(*c*) 恒压升温 10K；(*d*) 绝热可逆压缩至体积减一半。上述四过程中，终态压力最大的是过程________，最小的是过程________；终态温度最高的是过程________，最低的是过程________。

7. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的终态压力，则终态的温度 $T_{可逆}$ ____ $T_{不可逆}$，终态的体积 $V_{可逆}$ ____ $V_{不可逆}$，过程的焓变 $\Delta H_{可逆}$ ____ $\Delta H_{不可逆}$。

8. 1mol 单原子理想气体，从 273K、$2 \times p^\ominus$ 经 $pT =$ 常数的可逆途径压缩至压力增加一倍的终态，则该过程的 $\Delta U$ 为________。

## （三）证明题

1. 对于理想气体：$\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \dfrac{p \cdot C_{V,\mathrm{m}}}{R}$

2. 设焦汤系数 $\mu_{\mathrm{J-T}}$ 和 $C_p$ 皆是常数，证明

$$H = C_p T - \mu_{\mathrm{J-T}} C_p + \text{常数}$$

3. 证明范德华气体 $(p + a/V_\mathrm{m}^2)(V_\mathrm{m} - b) = RT$ 的焦耳系数：$\mu_\mathrm{J} = \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -a/V_\mathrm{m}^2 C_{V,\mathrm{m}}$

## （四）计算题

1. 用搅拌器对 1mol 理想气体作搅拌功为 41.84J，并使其温度在恒压下升高 1K，若该气体的 $C_{p,m} = 29.28\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$，求该过程的 $Q$、$W$ 以及体系的 $\Delta U$、$\Delta H$。

2. 1mol 单原子理想气体从始态 273K、202.65kPa 延着 $p/V =$ 常数的可逆途径变化到压力加倍的终态，试求：

   (*a*) 通过该过程后体系的 $\Delta U$、$\Delta H$ 和过程的 $Q$、$W$。

   (*b*) 该途径的热容 $C$ 为多少？

3. 某实际气体的状态方程为 $pV_\mathrm{m} = RT + (b - a/RT)$，常数 $b > 0$，在 Boyle 温度 $T_\mathrm{B}$ 时 $pV_\mathrm{m} = RT_\mathrm{B}$，现用该气体从始态 $p_1$、$T_\mathrm{B}$

进行节流膨胀，试问终态的温度如何变化？

4. 298.15K 时草酸的标准摩尔燃烧焓为 $-251.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，根据下面表值数据计算：

(*a*) 298.15K 时草酸的标准摩尔生成焓。

(*b*) 318.15K 时草酸的标准摩尔生成焓。

(*c*) 298.15K 时草酸的燃烧内能变化 $\Delta_C U_m$。

| | $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $C_p(298.15\text{K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|---|---|---|
| $H_2(g)$ | 0 | 28.87 |
| $O_2(g)$ | 0 | 29.29 |
| C（石墨） | 0 | 8.79 |
| $H_2O(l)$ | $-285.9$ | 75.31 |
| $CO_2(g)$ | $-393.5$ | 37.24 |
| $(COOH)_2(s)$ | ? | 97.91 |

（五）附加题

空气在 323K、$100\times p^\ominus$ 下，焦汤系数 $\mu_{J-T}$ 为 $1.263\times10^{-6}\text{K/Pa}$，在 348K、$100\times p^\ominus$ 下，焦汤系数 $\mu_{J-T}$ 为 $1.056\times10^{-6}\text{K/Pa}$，气体热容在 323K 时为 $33.10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，在 348K 时为 $32.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，假定 $\mu_{J-T}$ 和热容与温度有线性关系，试计算 323K 时热容随压力的改变率 $(\partial C_p/\partial p)_T$（实验观测值为 $3.014\times10^{-7}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$）。

## 自测题答案

（一）1-*d*；2-*a*；3-*b*；4-*d*；5-*a*；6-*d*；7-*a*；8-*d*；9-*b*；10-*a*；11-*a*；12-*d*；13-*d*；14-*c*；15-*b*

（二）1-（$<$，$<$，$<$）；2-（$=$，$<$）；3-（$>$，$=$，$>$，$>$）

4-（$>$，$<$，$>$，$>$）；5-（$=$，$=$，$=$）；6-（*d*，*c*，*d*，*b*）

7-（$<$，$<$，$<$）；8-（$-1072$J）

（四）1- $W=-33.53\text{J}$；$\Delta H=29.28\text{J}$；$\Delta U=20.97\text{J}$；$Q=-12.56\text{J}$

2-（*a*）$\Delta U=10214\text{J}$；$\Delta H=17023\text{J}$；$W=3404.6\text{J}$；$Q=13619\text{J}$

(b) $C = C_V + \frac{1}{2}nR = 2nR = 16.63\text{J}\cdot\text{k}^{-1}$

3- 终态温度下降(提示:证明焦汤系数 $\mu_{J-T} = b/C_p > 0$)

4- (a) $\Delta_f H_m\{(COOH)_2, 298.15K\} = -821.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(b) $\Delta_f H_m\{(COOH)_2, 318.15K\} = -821.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(c) $\Delta_C U_m\{(COOH)_2, 298.15K\} = -255.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(五) $(\partial C_p/\partial p)_T = 2.998\times10^{-7}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$

$$\left[\text{提示}:\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right\}_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right\}_p = \frac{\partial}{\partial T}\{-C_p\mu_{J-T}\}_p\right]$$

# 第二章　热力学第二定律

## 一　基本公式和内容提要

卡诺定理：$\eta_I \leqslant \eta_R \quad \left\{\sum\left(\frac{Q}{T}\right)_I \leqslant 0\right\}$　　(2-1)

(1) 热机效率的极限为 $\eta_R$。

(2) 由热功交换的不可逆性引出的这个不等式解决了自发变化的共同判别准则。

热力学第二定律的数学式——Clausius 不等式：

$$\Delta S_{A\to B} - \sum_{A}^{B}\frac{\delta Q}{T} \geqslant 0 \tag{2-2}$$

熵函数的定义：$dS \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\delta QR}{T}$　　(2-3)

玻兹曼(Boltzman)熵定理：$S = k\ln\Omega$　　(2-4)

亥姆霍兹(Helmholz)自由能定义：$F \overset{\text{def}}{=\!=} U - TS$　　(2-5)

吉布斯(Gibbs)自由能定义：$G \overset{\text{def}}{=\!=} H - TS$　　(2-6)

热力学判据：

(1) 熵判据：$(dS)_{U,V} \geqslant 0$　　(2-7)

(2) 亥姆霍兹自由能判据：$(dF)_{T,V,W_f=0} \leqslant 0$　　(2-8)

(3) 吉布斯自由能判据：$(dG)_{T,P,W_f=0} \leqslant 0$　　(2-9)

热力学基本关系式：

(1) 组成恒定、不作非膨胀功的封闭体系的热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV \tag{2-10}$$

$$dH = TdS + Vdp \tag{2-11}$$

$$dF = -SdT - pdV \tag{2-12}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{2-13}$$

(2) 麦克斯韦(Maxwell)关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2-14}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-15}$$

(3) 热容与 $T$、$S$、$p$、$V$ 的关系

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{2-16}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{2-17}$$

吉布斯自由能与温度的关系:Gibbs-Helmholtz 公式

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{2-18}$$

单组分体系的两相平衡:

(1) Clapeyron 方程式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_x H_m}{T\Delta_x V_m} \tag{2-19}$$

式中 x 可以代表 vap,fus,sub。

(2) Clausius-Clapeyron 方程式(二相平衡中,一相为气相)

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} \tag{2-20}$$

偏摩尔量的定义:

$$Z_{B,m} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,P,C(C\neq B)} \tag{2-21}$$

偏摩尔量的集合公式:

$$Z = \sum_{B-1}^{k} n_B Z_{B,m} \tag{2-22}$$

化学势的定义:

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_c}$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} \tag{2-23}$$

吉布斯-杜亥姆公式：

$$SdT - Vdp + \sum_B n_B d\mu_B = 0 \tag{2-24}$$

在恒温恒压下 $\sum_B n_B d\mu_B = 0$ (2-25)

组成发生变化的多组分封闭体系在不作非膨胀功时的热力学基本方程：

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \tag{2-26}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{2-27}$$

$$dF = - SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \tag{2-28}$$

$$dG = - SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{2-29}$$

**热力学第二定律**

热力学第二定律的 Kelvin 说法为：不可能从单一热源取出热，使之完全变为功而不发生其它变化。这一说法揭示了热功交换的不可逆性。Kelvin 说法的另一种表述形式为：第二类永动机是不可能造成的。热力学第二定律的 Clausius 说法为：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。这一说法揭示了热量传递的不可逆性。

人们在研究热功交换规律的基础上，抓住了事物的共性，提出了具有普遍意义的熵函数。根据熵函数以及由此导出的其它热力学函数，可以解决化学反应的方向和限度问题。这就是热力学第二定律的重要作用。

**卡诺定理**

热力学第二定律证明，所有工作于同温热源与同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，这便是卡诺定理。由卡诺定理

得到一个重要推论：所有工作于同温热源与同温冷源间的可逆机，其热机效率都相等，即可逆机的效率与工作物质无关。这一重要推论使理想气体卡诺循环的结论可以推广到任意工作物质的可逆机了。

自发过程的共同特征 —— 不可逆性，都可以归结到热功交换的不可逆性。卡诺定理引出了不等式 $\eta_I \leqslant \eta_R$，不仅解决了热机效率的极限问题，而且也是所有不可逆过程共同的判别准则。就是这个不等式，解决了化学反应的方向问题，所以卡诺定理是具有非常重大意义的。

**熵函数和熵增加原理**

熵是体系的状态函数、容量性质，熵是一个宏观物理量，它与微观物理量 — 热力学概率 $\Omega$ 的关系为 $S = k\ln\Omega$。

依据 Clausius 不等式 $\Delta S - \sum_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0$ 可用来判别过程的可逆性，等号表示可逆，不等号表示不可逆。体系若经历一个微小的变化，其熵变为可逆过程中的热温熵，$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$。

在绝热条件下，若体系发生一个可逆变化，则 $\Delta S = 0$，若体系发生一个不可逆变化，则 $\Delta S > 0$，所以在绝热体系中熵值永不减少。

在隔离体系中（该体系也必然是绝热的）若发生一个不可逆变化（在这样条件下的不可逆变化必定是个自发变化），体系的熵一定增加。若一个隔离体系已达到平衡态，再发生任何过程都是可逆的。所以在隔离体系中，熵值永不减少，这就是熵增加原理。

玻兹曼公式：$S = k\ln\Omega$，熵是个宏观物理量，热力学概率是个微观量，这是一个联系宏观热力学与统计热力学的桥梁公式。

**亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能**

亥姆霍兹自由能是状态函数、容量性质，其定义为 $F \stackrel{\text{def}}{=\!=\!=} U - TS$。在等温过程中，一个封闭体系所能做的最大功，等于其亥姆霍

兹自由能的减少，$W \leqslant -\Delta F$，$W = W_e + W_f$，等号表示可逆，不等号表示不可逆。若体系在等温、等容且不做非膨胀功的情况下，则 $\Delta F_{T,V,W_f=0} \leqslant 0$，若体系任其自然不去管它，则等号表示可逆平衡，不等号表示自发变化。利用亥姆霍兹自由能，在一定条件下可以判别自发变化方向。

吉布斯自由能是状态函数、容量性质，其定义为 $G \overset{\text{def}}{=\!=} H - TS$。在等温等压下，一个封闭体系所能做的最大非膨胀功等于其自由能的减少，$W_f \leqslant -\Delta G$，等号表示可逆，不等号表示不可逆。若体系在等温等压且不做非膨胀功的情况下，则 $\Delta G_{T,p,W_f=0} \leqslant 0$，若体系任其自然不去管它，则等号表示可逆平衡，不等号表示自发变化。利用吉布斯自由能，在一定条件下可以判别自发变化的方向。

**热力学基本关系式及其应用**

组成不变的封闭体系，在不做非膨胀功时的热力学基本关系式见公式(2-10) 到(2-13)，利用这些基本公式可以导出更多的热力学函数之间的关系式，如(2-14) 到(2-17)。这些公式均表示体系在平衡态时的热力学函数之间的关系，更重要的是，一些不易实测的偏微商可以用实验测得的偏微商来代替，如公式(2-14)、(2-15)。

**单组分体系两相平衡**

在一定温度、压力下，某单组分体系处于两相平衡，当温度改变 $\mathrm{d}T$，相应的压力改变 $\mathrm{d}p$ 时，两相将达新的平衡，该平衡变化可用 Clapeyron 方程式描述，公式(2-19)。若两相平衡中有一相是气相，可视气相为理想气体，且忽略凝聚相体积，便得到 Clausius — Clapeyron 方程式(2-20)。以上两式在单组分体系相图中有重要作用。

**偏摩尔量与化学势**

对于组成发生变化的多组分封闭体系(包括均相体系和多相

体系)，其热力学性质不能只用两个状态性质来描述，还与体系的组成有关。在多组分均相体系中，某些容量性质(如体积、焓)不等于各纯组分的这种容量性质之和，为此引入了偏摩尔量这一概念。为了处理组成可变的多组分封闭体系的热力学关系，引入了化学势的概念。

多组分体系的容量性质 $Z$ 可写作是温度 $T$、压力 $p$ 及各组分的物质的量 $n_1, n_2, \cdots, n_k$ 的函数，偏摩尔量的定义为 $Z_{B,m} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C \neq B)}$，偏摩尔量为两个容量性质之比，因而是强度性质。只有容量性质才有偏摩尔量。强度性质如 $T$、$p$ 没有偏摩尔量，注意偏摩尔量这个偏微商 $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_B}$ 的下标必须是温度和压力。偏摩尔量的集合公式 $Z = \sum_B n_B Z_{B,m}$ 表示多组分体系中任一容量性质等于各组分的偏摩尔量乘以物质的量的和。集合公式适用多组分体系任一平衡态。

化学势的定义见公式(2-23)，最常用的表示式为 $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = G_{B,m}$，即偏摩尔自由能。化学势在溶液、相平衡、化学平衡中有重要用途，相平衡时各物质在各相中的化学势相等。自发变化的方向是物质 $B$ 从化学势较大的相流向化学势较小的相。

**热力学第三定律**

20 世纪初，在大量低温实验的基础上建立了热力学第三定律，有三种说法：(1) 能斯特(H. W. Nernst) 热定理(1906 年)：在温度趋于热力学温度绝对零度时的等温过程中体系的熵值不变即 $\lim_{T \to 0}(\Delta S)_T = 0$。(2) 普朗克(M. Plank) 假定(1912 ～ 1920 年)：在 0K 时任何完整晶体的熵等于零。(3) 不能用有限的步骤把一个物体的温度降到 0K。

**表 2-1　一些基本过程的 $\Delta S$、$\Delta G$、$\Delta F$ 的运算公式（$W_f = 0$）**

| 基本过程 | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $\Delta F$ |
|---|---|---|---|
| 理想气体等温可逆过程 | $nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$ | $nRT\ln\dfrac{p_2}{p_1}$ | $\Delta F_T = -W_R$ <br> $= -nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$ |
| 任意物质等压过程 | $\int_{T_1}^{T_2}\dfrac{C_p}{T}\mathrm{d}T$ | $\Delta H - \Delta(TS)$ <br> $\int_{T_1}^{T_2} - S(T)\mathrm{d}T$ | $\Delta U - \Delta(TS)$ |
| 任意物质等容过程 | $\int_{T_1}^{T_2}\dfrac{C_V}{T}\mathrm{d}T$ | $\Delta H - \Delta(TS)$ | $\Delta U - \Delta(TS)$ <br> $\int_{T_1}^{T_2} - S(T)\mathrm{d}T$ |
| 理想气体绝热可逆过程 | 0 | $\Delta H \quad S\Delta T$ | $\Delta U - S\Delta T$ |
| 理想气体从 $p_1V_1T_1$ 到 $p_2V_2T_2$ 的过程 | (1) $nR\ln\dfrac{V_2}{V_1} + C_V\ln\dfrac{T_2}{T_1}$ <br> (2) $nR\ln\dfrac{p_1}{p_2} + C_p\ln\dfrac{T_2}{T_1}$ <br> (3) $C_V\ln\dfrac{p_2}{p_1} + C_p\ln\dfrac{V_2}{V_1}$ | $\Delta H - \Delta(ST)$ | $\Delta U - \Delta(ST)$ |
| 等温等压可逆相变 | $\dfrac{\Delta_{相变}H}{T}$ | 0 | $-W_R$ |
| 等温等压化学反应 | $\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{B})$ <br> $\Delta_r S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_r S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1)$ <br> $+\int_{T_1}^{T_2}\dfrac{\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})}{T}\mathrm{d}T$ | $\Delta_r G_{\mathrm{m}} = \Delta_r H_{\mathrm{m}} -$ <br> $T\Delta_r S_{\mathrm{m}}$ <br> $\Delta_r G_{\mathrm{m}} = -RT\ln K_p^{\ominus}$ <br> $+ RT\ln Q_p$ | $\Delta U - T\Delta S$ |

## 二 思考题和例题

**思考题**

1. 指出下列公式适用范围。

(1) $\Delta_{\text{mix}}S = -R\sum n_B \ln X_B$

(2) $\Delta S = nR\ln\dfrac{p_1}{p_2} + C_p\ln\dfrac{T_2}{T_1}$

$= nR\ln\dfrac{V_2}{V_1} + C_V\ln\dfrac{T_2}{T_1}$

(3) $dU = TdS - pdV$

(4) $\Delta G = \int V dp$

(5) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

(6) $\dfrac{d\ln p}{dT} = \dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}$

(7) $Z = \sum_B n_B Z_{B,m}$

(8) $\sum_B n_B dZ_{B,m} = 0$

2. 下列各过程中的运算公式，哪些是正确的？哪些是错误的？

(1) 理想气体真空膨胀：$\Delta S = nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

(2) 水在 298K，$p^\ominus$ 下蒸发：$\Delta S = \dfrac{\Delta H - \Delta G}{T}$

(3) 恒温恒压可逆电池反应：$\Delta S = \dfrac{\Delta H}{T}$

(4) 实际气体节流膨胀：$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} -\dfrac{V}{T}dp$

(5) 恒温恒压条件下可逆相变：$\Delta S = \left[\dfrac{\partial(-\Delta G)}{\partial T}\right]_p$

3. 判断下列各题说法是否正确，并说明原因。

(1) 不可逆过程一定是自发的，而自发过程一定是不可逆的。

(2) 有人用下列事实来否定热力学第二定律，请指出错误所在。

(a) 理想气体等温膨胀过程 $\Delta U = 0$，热全部变成了功，与开氏说法不符。

(b) 冷冻机可以从低温热源吸热放给高温热源，这与克氏说法不符。

(c) 被压瘪了的乒乓球放在热水中能复原，这是个从单一热源吸热对外作功的过程与开氏说法不符。

(3) 凡熵增加过程都是自发过程。

(4) 不可逆过程的熵永不减少。

(5) 体系达平衡时熵值最大，自由能最小。

(6) 某体系当内能、体积恒定时，$\Delta S < 0$ 的过程则不能发生。

(7) 某体系从始态经一个绝热不可逆过程到达终态，为了计算某些热力学函数的变量，可以设计一个绝热可逆过程，从同一始态出发到达同一终态。

(8) 在绝热体系中，发生一个不可逆过程从状态 Ⅰ → Ⅱ，不论用什么方法，体系再也回不到原来状态了。

(9) 绝热循环过程一定是个可逆循环过程。

(10) $C_p$ 恒大于 $C_V$。

**4.** 将下列不可逆过程设计为可逆过程。

(1) 理想气体从压力 $p_1$ 向真空膨胀至 $p_2$。

(2) 两块温度分别为 $T_1$、$T_2$ 的铁块($T_1 > T_2$)相接触，最后终态温度为 $T$。

(3) 将理想混合气体 $A$ 和 $B$ 分离成纯 $A$ 和纯 $B$。

(4) 303K、$p^\ominus$ 的 $H_2O(l)$ 向真空蒸发为 303K、$p^\ominus$ 的 $H_2O(g)$。

(5) 化学反应 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$。

(6) 理想气体从 $p_1V_1V_1$ 经绝热不可逆变化到 $p_2V_2V_2$。

**5.** 回答下列问题：

(1) 欲提高卡诺机效率，可以增加两个热源的温差，若增加温差为 $\Delta T$，问是保持 $T_1$ 不变、升高 $T_2$ 有利，还是保持 $T_2$ 不变、降低 $T_1$ 有利？

(2) (*a*) 有人想利用地球内部的热岩体和地表不同的温度来制造地热发电机。

(*b*) 有人想利用赤道和地球二极的温差来制造热机。

(*c*) 有人想利用大气层中不同高度的不同压力所造成的压力差来作功。

(*d*) 有人想利用海洋深处与表面的温差来制造热机。

以上四种设想有道理吗？为什么？

(3) 在始态 Ⅰ 和终态 Ⅱ 之间有甲、乙、丙、丁四条途径，其中甲、乙为可逆途径，丙、丁为不可逆途径，试指出其中哪几个等号是错误的？

$$\left(\sum \frac{\delta Q_R}{T}\right)_{\text{甲}} \overset{①}{=\!=} \left(\sum \frac{\delta Q_R}{T}\right)_{\text{乙}} \overset{②}{=\!=} \left(\sum \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{丙}} \overset{③}{=\!=} \left(\sum \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{丁}}$$

④ ‖ ⑤ ‖ ⑥ ‖ ⑦ ‖

$$\Delta S_{\text{甲}} \underset{⑧}{=\!=} \Delta S_{\text{乙}} \underset{⑨}{=\!=} \Delta S_{\text{丙}} \underset{⑩}{=\!=} \Delta S_{\text{丁}}$$

(4) 请画出卡诺循环在下列坐标上的示意图：

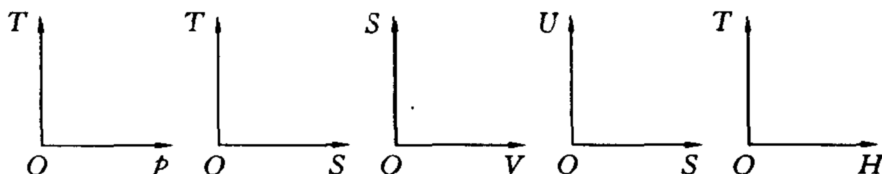
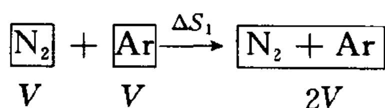
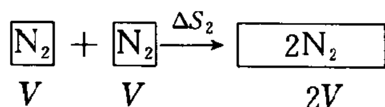
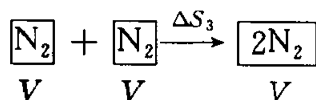


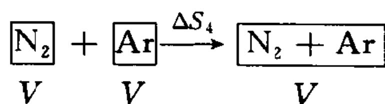

图 2-1

(5) 计算理想气体在下列恒温过程中的 $\Delta S$：




(6) 1mol 温度为 $T$ 的理想气体,经绝热不可逆膨胀,体积增加一倍,没有对外作功,问:(*a*) 该气体的温度会不会改变?(*b*) 该气体的熵变为多少?(*c*) 环境熵有没有变化?

(7) 指出下列各过程中,$Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$、$\Delta F$ 等热力学函数哪些为零,哪些绝对值相等:

(*a*) 理想气体真空膨胀。

(*b*) 实际气体绝热可逆膨胀。

(*c*) 水在 273.15K,$p^\ominus$ 下凝结成冰。

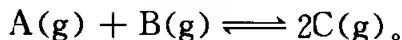
(*d*) 理想气体等温可逆膨胀。

(*e*) 理想气体绝热节流膨胀。

(*f*) 真实气体绝热节流膨胀。

(*g*) $H_2$(g) 和 $O_2$(g) 在绝热钢瓶中发生反应生成水。

(*h*) 下述气相反应在等温等压下可逆进行,不作非膨胀功



$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)。$$

(*i*) 若上述反应为不可逆变化,情况又将如何?

(8) 下列偏微分哪些是偏摩尔量?哪些是化学势?

(*a*) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T_1,P,n_c}$　(*b*) $\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c}$　(*c*) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_c}$

(*d*) $\left(\dfrac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}$　(*e*) $\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c}$　(*f*) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_c}$

(g) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,T,n_c}$　　　(h) $\left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c}$

**思考题选解**

1. (1) 封闭体系平衡态，理想气体等温混合，混合前每种气体单独存在时的压力都相等，且等于混合后气体的总压力。

   (2) 理想气体从始态 $p_1V_1T_1$ 经历任何过程到达终态 $p_2V_2T_2$。

   (3) 组成不变的封闭体系平衡态，不作非膨胀功的一切过程。

   (5) 封闭体系平衡态。

   (7) 封闭体系平衡态。

   (8) 封闭体系平衡态，等温等压非膨胀功为零。

2. (1) 对　(2) 对　(3) 错　(4) 对　(5) 错

3. (1) 后者说法正确，前者错误。例如不可逆压缩就不是自发过程。

   (2) ($a$) 开氏说法为不可能从单一热源取出热使之变为功而不留下其它变化。关键是不留下其它变化，理想气体等温膨胀时热全部变成了功，体积增大了，环境体积缩小了，留下了变化，故原说法并不违反开氏说法。

   ($b$) 克氏说法为不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。冷冻机从低温热源吸热放给高温热源时环境失去了功，得到了热留下了变化，故并不违反克氏说法。

   (3) 必须在隔离体系中。

   (4) 必须在隔离体系中。

   (5) 绝热体系或隔离体系达平衡时熵最大，等温等压不作非膨胀功的条件下，体系达平衡时自由能最小。

   (6) 公式 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$，当 $U$、$V$ 恒定时 $\mathrm{d}S = 0$，$\Delta S < 0$ 的过程不可能发生。但上述公式必须在组成不变的封闭体系、不作非膨胀功的条件下才能适用。

(7) 根据熵增加原理,绝热不可逆过程的 $\Delta S > 0$,而绝热可逆过程的 $\Delta S = 0$,从同一始态出发,经历一个绝热不可逆过程后的熵值和经历一个绝热可逆过程后的熵值永不相等,不可能达到同一终态。

(8) 在绝热体系中发生一个不可逆过程,从状态 Ⅰ → Ⅱ,$\Delta S > 0$,$S_{\text{Ⅱ}} > S_{\text{Ⅰ}}$,仍在绝热体系中,从状态 Ⅱ 出发,无论经历什么过程,体系熵值有增无减,所以永远回不到原态。

(9) 对的,因为绝热体系中如果发生一个可逆变化 $\Delta S = 0$,发生一个不可逆变化 $\Delta S > 0$。如果在循环过程中有一步不可逆,体系熵值就增加,便回不到原来状态,只有步步可逆,$\Delta S = 0$,体系才能回到原态。

(10) $C_p - C_V = \dfrac{T\alpha^2 V}{\kappa}$,$\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,$\kappa = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。因为 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$,$\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$. 即 $\alpha > 0$,$\kappa > 0$,则 $C_p - C_V > 0$,$C_p$ 恒大于 $C_V$。但有例外,如对 277.15K 的水而言 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$,此时 $C_p = C_V$。

**4.** (1) 设计等温可逆膨胀。

(2) 在 $T_1$ 和 $T_2$ 之间设置无数个温差为 $\mathrm{d}T$ 的热源,使铁块 $T_1$ 和 $T_1 - \mathrm{d}T$,$T_1 - 2\mathrm{d}T$,… 的热源接触,无限缓慢地达到终态温度 $T$,使铁块 $T_2$ 与 $T_2 + \mathrm{d}T$,$T_2 + 2\mathrm{d}T$,… 的热源接触,无限缓慢地趋于终态温度 $T$。

(3) 如图所示,用两个滑动时既不漏气又无摩擦的绝热套筒 $abcd$ 和 $efgh$,$ef$ 和 $cd$ 为半透膜,前者只能透过 A,后者只能透过 B,将二筒以无限缓慢

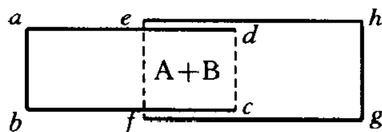
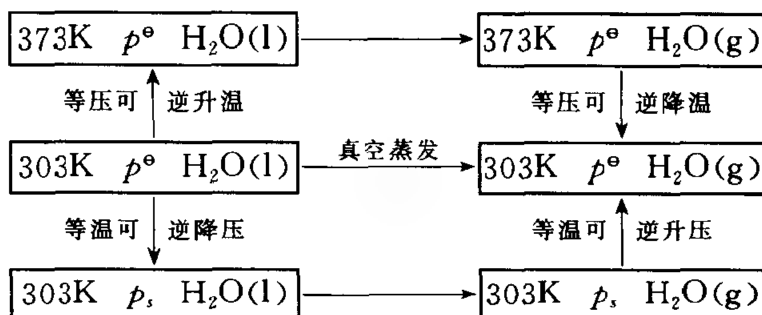



图 2-2

的速度反向滑动，便能可逆地分开 A 和 B。

（4）可以设计两条可逆途径：一条是等压可逆，另一条是等温可逆。




上图中 $p_s$ 为 $H_2O(l)$ 在 303K 的饱和蒸气压。

（5）可安排在范霍夫平衡箱内进行可逆反应。如果是氧化还原反应，设法安排成可逆电池。

（6）可设计下列四条途径，从状态 $p_1V_1T_1$ 变化到 $p_2V_2T_2$。

（$a$）等容可逆升压到状态 $A$ 后再等温可逆膨胀至状态 Ⅱ；

（$b$）等压可逆膨胀至状态 $B$ 后再等温可逆膨胀至状态 Ⅱ；

（$c$）等温可逆膨胀至状态 $C$ 后再等压可逆膨胀至状态 Ⅱ；

（$d$）等温可逆膨胀至状态 $D$ 后再等容可逆升压至状态 Ⅱ。

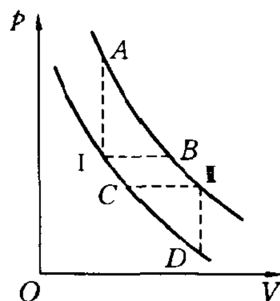



图 2-3

**5.** （1）$\eta = 1 - \dfrac{T_1}{T_2} \qquad \left(\dfrac{\partial \eta}{\partial T_1}\right)_{T_2} = -\dfrac{1}{T_2} \qquad \mathrm{d}\eta_1 = -\dfrac{1}{T_2}\mathrm{d}T_1$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T_2}\right)_{T_1} = \frac{T_1}{T_2^2} \qquad \mathrm{d}\eta_2 = \frac{T_1}{T_2^2}\mathrm{d}T_2$$

已知 $|\mathrm{d}T_1| = |\mathrm{d}T_2|$ 则 $\dfrac{\mathrm{d}\eta_1}{\mathrm{d}\eta_2} = \dfrac{T_2}{T_1} > 1$

所以当温差变化相同时保持 $T_2$ 不变，降低 $T_1$ 时对提高

热机效率有利。

(2) (*a*)、(*b*) 和(*d*) 从理论上分析是可行的，(*c*) 的设想是错误的，因为压力随高度分布服从 Boltzman 平衡分布，在平衡状态下无推动力可言。

(3) 其中 ②③⑥⑦ 四个等号是错误的。

(4)

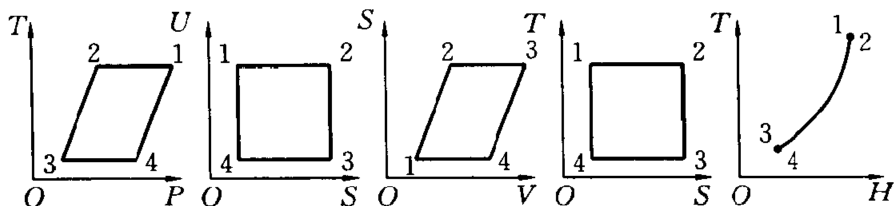



图 2-4

(5) $\Delta S_1 = 2R\ln 2, \Delta S_2 = 0, \Delta S_3 = -2R\ln 2, \Delta S_4 = 0$。

(6) (*a*) $Q = 0, W = 0$，则 $\Delta U = 0$，理想气体的内能是温度的函数，现内能恒定，则膨胀后温度不变。(*b*) 绝热膨胀对外不作功只可能是向真空膨胀。对于真空膨胀可设计等温可逆膨胀，则熵变为：

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln 2 = 5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T} = 0。$$

(7) (*a*) $Q = W = \Delta U = \Delta H = 0$。

(*b*) $Q_R - \Delta S = 0, \Delta U = -W$。

(*c*) $Q_p = \Delta H, \Delta G = 0, \Delta F = -W_R$。

(*d*) $\Delta U = \Delta H = 0, Q = W_R, \Delta G = \Delta F$。

(*e*) $\Delta H = 0$　　$\Delta U = 0$(证明如下)

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$$

$$= -\frac{1}{C_p}\left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial p}\right]_T$$

$$= \frac{1}{C_p}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T\right\}。$$

对理想气体：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0,\ \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T = 0,\ 所以\ \mu = 0$$

因为 $\mu = 0$， 所以 $\mathrm{d}T = 0$

因为 $U = f(T)$， 则 $\Delta U = 0$。

(*f*) $Q_V = \Delta U = 0$。

(*g*) $W_R = -\Delta F = 0 \qquad \Delta G = 0 \qquad \Delta U = \Delta H$。

(*h*) 等温等压不作非膨胀功的不可逆变化 $\Delta G < 0$，因此不能与上题达到同一终态。$W = p\Delta V = 0$；$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$。

(8) 属偏摩尔量的有(*a*)、(*d*)、(*e*)，属化学势的有(*c*)、(*e*)、(*f*)、(*h*)。

**例题**

**例 1** 一个理想卡诺热机在温差为 100K 的两个热源之间工作，若热机效率为 25%，计算 $T_1$、$T_2$ 和功。已知每一循环中 $T_1$ 热源吸热 1000J，假定所作的功 $W$ 以摩擦热的形式完全消失在 $T_2$ 热源上，求该热机每一循环后熵变和环境的熵变。

**解** 卡诺热机效率 $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

$$25\% = \frac{100\mathrm{K}}{T_2},T_2 = 400\mathrm{K},T_1 = 300\mathrm{K}$$

热机效率定义：$\eta = \frac{W}{Q_2}$

$$\eta = \frac{W}{Q_1 + W},\ 25\% = \frac{W}{1000\mathrm{J} + W},\ W = 333.3\mathrm{J}$$

$$Q_2 = \frac{W}{\eta} - \frac{333.3\mathrm{J}}{25\%} = 1333\mathrm{J}$$

$\Delta S_{体} = 0$（热机循环一周回到原态）

由题意知，热机对环境所作的功完全以摩擦热的形式释放在

$T_2$ 热源上。故 $T_2$ 热源得到了 $W$ 的热量，放出了 $Q_2$ 的热量。

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环,1}}{T_1} + \frac{Q_{环,2}}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2 + W}{T_2}$$

$$= \frac{1000\text{J}}{300\text{K}} + \frac{(-1333 + 333.3)\text{J}}{400\text{K}}$$

$$= 0.83\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**例 2** 有一绝热体系，中间隔板为导热壁，右边容积为左边容积的 2 倍，已知气体的 $C_{V,m} = 28.03\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$，试求：

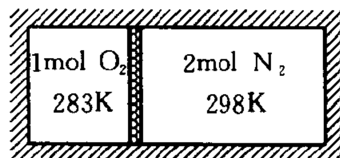



图 2-5

(*a*) 不抽掉隔板达平衡后的 $\Delta S$。

(*b*) 抽去隔板达平衡后的 $\Delta S$。

**解** (*a*) 不抽掉隔板最后达热平衡，平衡后的温度为 $T$，设左边为室 1，右边为室 2：

$$n_{O_2} C_{V,m}(T - T_1) = n_{N_2} C_{V,m}(T_2 - T)$$

$$1\ \text{mol}(T - 283\text{K}) = 2\ \text{mol}(298\text{K} - T)$$

$$T = 293\text{K}$$

$$\Delta S = n_{O_2} C_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} + n_{N_2} C_{V,m} \ln \frac{T}{T_2}$$

$$= 1\text{mol}(28.03\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \ln \frac{293\text{K}}{283\text{K}} + 2\text{mol} \times$$

$$(28.03\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \ln \frac{293\text{K}}{298\text{K}}$$

$$= 0.0248\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(*b*) 抽去隔板后的熵变有二部分组成，一部分为上述热熵变化，另一部分为等温混合熵变。

$$\Delta S_1 = 0.0248\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n_{O_2} R \ln \frac{3V}{V} + n_{N_2} R \ln \frac{3V}{2V}$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \ln 3 + (2\text{mol}) \times$$

$$(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{3}{2}$$

$$=15.88\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=15.91\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

**例 3**　在 10$g$ 沸水中加入 1$g$273.2K 的冰，求该过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 的值各为多少？已知冰的熔化热为 6025J·mol$^{-1}$，水的热容 $C_{p,\text{m}}=75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

**解**　以 10$g$ 水和 1$g$ 冰为体系，设热量不传递到环境，并设终态温度为 $T$。

$$n_{冰}\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus}+n_{冰}C_{p,\text{m}}(T-273.2\text{K})=n_{水}C_{p,\text{m}}(373.2\text{K}-T)$$

$$\left(\frac{1}{18}\text{mol}\right)(6025\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})+\left(\frac{1}{18}\text{mol}\right)\times$$

$$(75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(T-273.2\text{K})$$

$$=\left(\frac{10}{18}\text{mol}\right)(75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(373.2\text{K}-T)$$

$$T=356.8\text{K}$$

$$Q=0$$

$W=p\Delta V=0$（忽略冰和水的体积差别）

$$\Delta U=Q-W=0$$

$$\Delta H=\Delta U+p\Delta V=0$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$$

$$=\frac{n_{冰}\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T_{\text{f}}}+\int_{T_{\text{f}}}^{T}\frac{n_{冰}C_{p,\text{m}}}{T}\text{d}T+\int_{T_{\text{b}}}^{T}\frac{n_{水}C_{p,\text{m}}}{T}\text{d}T$$

$$=\frac{\left(\frac{1}{18}\text{mol}\right)(6025\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{273.2\text{K}}+$$

$$\left(\frac{1}{18}\text{mol}\right)(75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{356.8\text{K}}{273.2\text{K}}+$$

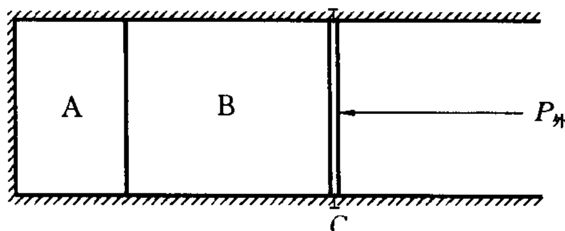
$$\left(\frac{10}{18}\text{mol}\right)(75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{356.8\text{K}}{373.2\text{K}}$$

$$=0.4618\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

**例 4** 一导热良好的固定隔板将一带无摩擦绝热活塞的绝热气缸分为左右两室，左室中充入 1mol A，右室中充入 2mol B，设 A 和 B 均为理想气体，起始温度均为 300K，压力均为 101.325kPa，始态如图所示，图中 C 为销钉，$p_{外}$ 为 50.663kPa。

($a$) 若将绝热活塞上的销钉 C 拔掉，求达平衡时，该过程的功及体系的熵变。

($b$) 若拔掉销钉后使其可逆膨胀至相同终态，则该过程的功和体系熵变又为何值。




**解** ($a$) 据题意：体系应该是(A + B)，起始时 A 和 B 的温度、压力均相等呈热力学平衡态。当拔去销钉后，气体 B 作绝热等外压膨胀，终态压力等于外压，温度和体积均变化了。气体 A 的状态变化为等容过程，因为 AB 间的隔板是固定的，又由于隔板导热良好，A 的终态温度与 B 相等，设为 $T_2$，则体系(A + B) 的总熵变 $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \left(n_A C_{V,m}(A)\ln\frac{T_2}{T_1}\right) + \left(n_B C_{p,m}(B)\ln\frac{T_2}{T_1} + n_B R\ln\frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}\right)$，式中 $T_1$，$p_{B,1}$ 和 $p_{B,2}$ 均已知，现在剩下的问题是如何获得终态温度 $T_2$。由于该过程在绝热气缸中进行，活塞也是绝热的，所以 $Q = 0$。则 $\Delta U = -W = -(W_A + W_B) = -(0 + W_B) = -W_B$，建立下述联立方程即可求 $T_2$。

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U_A + \Delta U_B \\ &= n_A C_{V,m}(A)(T_2 - T_1) + n_B C_{V,m}(B)(T_2 - T_1) \\ &= (1 \times 1.5R + 2 \times 2.5R)(T_2 - T_1) \\ &= 6.5R(T_2 - 300\text{K}) \qquad (1)\end{aligned}$$

$$W = W_B = p_{外}(V_{B,2} - V_{B,1}) = p_{B,2}V_{B,2} - p_{B,2}V_{B,1}$$

$$= n_B R\left(T_2 - T_{B,1}\frac{p_{B,2}}{p_{B,1}}\right)$$

$$= 2R\left(T_2 - (300K)\frac{1}{2}\right) \qquad (2)$$

联立(1)和(2)式：

$$6.5R(T_2 - 300K) -- 2R(T_2 \quad 150K)$$

$$T_2 = 264.7K$$

$$W = (2mol)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times \left(264.7K - 300K \times \frac{1}{2}\right)$$

$$= 1907J$$

$$\Delta S_A = n_A C_{V,m}(A)\ln\frac{T_2}{T_1} = (1mol) \times 1.5 \times (8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})\ln\frac{264.7K}{300K}$$

$$= -1.56J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m}(B)\ln\frac{T_2}{T_1} + n_B R\ln\frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}$$

$$= (2mol)(2.5 + 1)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times \ln\frac{264.7K}{300K} + (2mol)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})\ln 2$$

$$= 4.24 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2.68J \cdot K^{-1}$$

($b$) 这是一个绝热可逆膨胀过程，所以体系(A + B)的 $\Delta S = 0$，B的终态压力 $p_{B,2} = p_{外} = \frac{1}{2}p_{B,1}$，则终态温度可利用 $\Delta S = 0$ 的性质获得

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= n_A C_{V,m}(A)\ln\frac{T_2}{T_1} + n_B C_{p,m}(B)\ln\frac{T_2}{T_1} + n_B R\ln\frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}$$

$$0/\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1} = [n_A C_{V,m}(A) + n_B(C_{V,m}(B) + R)]\ln\frac{T_2}{T_1} + n_B R\ln\frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}$$

$$0/\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1} = [(1\mathrm{mol})\times 1.5 + (2\mathrm{mol})\times(2.5+1)]\times(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})\ln\frac{T_2}{300\mathrm{K}} + (2\mathrm{mol})\times(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})\ln 2$$

$$0 = 70.67\ln\frac{T_2}{300\mathrm{K}} + 11.53$$

$$T_2 = 254.84\mathrm{K}$$

因为　$Q = 0$

所以　$W = -\Delta U = -(\Delta U_A + \Delta U_B)$

$= (n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B))(T_2 - T_1)$

$= -(6.5\mathrm{mol})(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})(254.84 - 300)\mathrm{K}$

$= 2440.5\mathrm{J}$

另解：求终态温度 $T_2$ 的另一种方法如下：

对于可逆过程：

$$\delta W_B = p_B(内)\mathrm{d}V$$

又　$p_B V_B = n_B R T_B$，对该式全微分后得：

$$p_B\mathrm{d}V_B + V_B\mathrm{d}p_B = n_B R\mathrm{d}T_B$$

则　$\delta W_B = p_B\mathrm{d}V_B = n_B R\mathrm{d}T_B - V_B\mathrm{d}p_B$

$$= n_B R\mathrm{d}T_B - n_B R T_B\frac{\mathrm{d}p_B}{p_B}$$

因为　$\delta Q = 0$

所以　$\mathrm{d}U = -\delta W = -(\delta W_A + \delta W_B) = -\delta W_B$

则　$(6.5\mathrm{mol})R\mathrm{d}T = -\left(n_B R\mathrm{d}T - n_B R T\frac{\mathrm{d}p_B}{p_B}\right)$

$$(6.5\mathrm{mol})\mathrm{d}T = -(2\mathrm{mol})\mathrm{d}T + (2\mathrm{mol})T\frac{\mathrm{d}p_B}{p_B}$$

$$4.25\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T}=\int_{p_{\mathrm{B},1}}^{p_{\mathrm{B},2}}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}}}$$

$$4.25\ln\frac{T_2}{300\mathrm{K}}=\ln\frac{1}{2}$$

$$T_2=254.85\mathrm{K}$$

显然此法不如第一种方法简便。

**例 5** 1mol 单原子理想气体始态为 273K、$p^\ominus$，分别经历下列可逆变化：(*a*) 恒温下压力加倍。(*b*) 恒压下体积加倍。(*c*) 恒容下压力加倍。(*d*) 绝热可逆膨胀至压力减少 1 半。(*e*) 绝热不可逆反抗恒外压 $0.5\times p^\ominus$ 膨胀至平衡。试计算上述各过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$、$\Delta F$。(已知 273K、$p^\ominus$ 下该气体的摩尔熵为 $100\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$)

**解** (*a*) 恒温下压力加倍

$$\Delta U=\Delta H=0$$

$$W=Q=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=(1\mathrm{mol})(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})(273\mathrm{K})\ln\frac{1}{2}$$

$$=-1573\mathrm{J}$$

$$\Delta S=nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=1\mathrm{mol}(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})\ln\frac{1}{2}$$

$$=-5.763\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$\Delta F=-W=1573\mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta F=1573\mathrm{J}$$

或 $\Delta G=nRT\ln\dfrac{p_2}{p_1}=1573\mathrm{J}$

(*b*) 恒压下体积加倍

$p=\dfrac{nRT}{V}$，当 $V_1\rightarrow 2V_1$ 时，$T_1\rightarrow 2T_1$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

$$= 1\text{mol}\left(\frac{3}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\right)(273\text{K})$$

$$= 3405\text{J}$$

$$W = p\Delta V = p_1(2V_1 - V_1) = p_1V_1 = nRT$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(273\text{K})$$

$$= 2270\text{J}$$

$$Q = \Delta U + W = 5675\text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\left(\frac{5}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\right)(273\text{K})$$

$$= 5674\text{J}$$

或 $\Delta H = Q_p = 5674\text{J}$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= (1\text{mol})\left(\frac{5}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\right)\ln 2$$

$$= 14.41\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = (1\text{mol})(100\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) + 14.41\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 114.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= 5674\text{J} - [2(273\text{K})(114.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) - (273\text{K}) \times (100\text{J} \cdot \text{K}^{-1})]$$

$$= -2.949 \times 10^4\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= 3405\text{J} - [2(273\text{K})(114.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) - (273\text{K}) \times (100\text{J} \cdot \text{K}^{-1})]$$

$$= -3.176 \times 10^4\text{J}$$

($c$) 恒容下压力加倍

$V = \frac{nRT}{p}$,当 $p_1 \to 2p_1$ 时,则 $T_1 \to 2T_1$

$W = p\Delta V = 0$

$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 2270\text{J}$

$Q_V = \Delta U = 2270\text{J}$

$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 5674\text{J}$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = (1\text{mol}) \frac{3}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\ln 2$$
$$= 8.644\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$S_2 = S_1 + \Delta S = 108.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= 5674\text{J} - [2(273\text{K})(108.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) - (273\text{K}) \times (100\text{ J} \cdot \text{K}^{-1})]$$
$$= -2.632 \times 10^4\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$$
$$= (2270\text{J}) - [2 \times (273\text{K})(108.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) - (273\text{K})(100\text{J} \cdot \text{K}^{-1})]$$
$$= -2.973 \times 10^4\text{J}$$

($d$) 绝热可逆膨胀至压力减少一半

$Q = 0$

$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$

$$\gamma = \frac{C_{P_1,\text{m}}}{C_{V_1,\text{m}}} = \frac{(5/2)R}{(3/2)R} = 1.667$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma}$$

$$2^{1-1.667} = \left(\frac{T_2}{273\text{K}}\right)^{1.667}$$

$T_2 = 207\text{K}$

$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$

$$= (1\text{mol})\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(207\text{K} - 273\text{K})$$

$$= -823.1\text{J}$$

$$W = -\Delta U = 823.1\text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(207\text{K} - 273\text{K})$$

$$= -1372\text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S\Delta T$$

$$= -1372\text{J} - (1\text{mol})(100\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (207\text{K} - 273\text{K})$$

$$= 5228\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta U - S\Delta T$$

$$= -823.1\text{J} - (1\text{mol})(100\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (207\text{K} - 273\text{K})$$

$$= 5777\text{J}$$

($e$) 绝热不可逆反抗恒外压 $0.5 \times p^{\ominus}$ 膨胀至平衡

绝热不可逆过程中不可使用绝热可逆过程方程，现利用下述方法求终态温度。

$$Q = 0$$

$$\Delta U = -W$$

$$nC_{V_1,\text{m}}(T_2 - T_1) = -p_{外}(V_2 - V_1)$$

$$n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -nR\left(T_2 - \frac{T_1}{p_1}p_2\right)$$

$$\frac{3}{2}(T_2 - 273\text{K}) = -T_2 + \frac{(273\text{K})}{p^{\ominus}}(0.5 \times p^{\ominus})$$

$$T_2 = 218.4\text{K}$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\,\frac{3}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$
$$(218.4\text{K} - 273\text{K})$$
$$= -680.9\text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$
$$= (1\text{mol})\,\frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$$
$$(218.4\text{K} - 273\text{K})$$
$$= -1135\text{J}$$

理想气体的绝热不可逆过程的熵变计算可使用从状态 Ⅰ 到状态 Ⅱ 的普遍熵变公式：

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{1}{0.5} +$$
$$(1\text{mol})\,\frac{5}{2}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{218.4\text{K}}{273\text{K}}$$
$$= 1.125\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 101.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= -1135\text{J} - [(218.4\text{K})(101.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) -$$
$$(273\text{K})(100\text{J}\cdot\text{K}^{-1})]$$
$$= 4085\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= -680.9\text{J} - [(218.4\text{K})(101.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) -$$
$$(273\text{K})(100\text{J}\cdot\text{K}^{-1})]$$
$$= 4539\text{J}$$

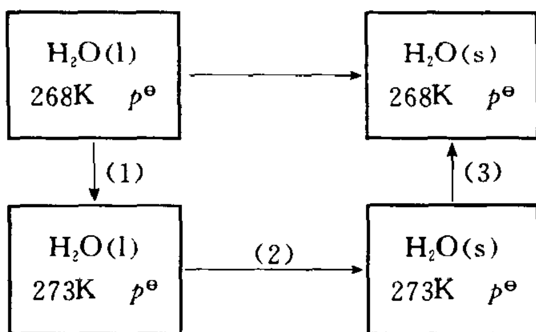
**例 6**　1mol 过冷水在 268K、$p^\ominus$ 下凝固，计算：

($a$) 最大非膨胀功。

($b$) 最大功。

(c) 此过程如在 $100\times p^{\ominus}$ 下进行，相应的最大功和最大非膨胀功又为多少？已知水在熔点时的热容差为 $37.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(273\text{K})=6.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\rho$(水) $=990\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，$\rho$(冰) $=917\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。

**解** 等温下，一个封闭体系所作的最大功等于 Helmholtz 自由能的减少 $(W_{\max})_T=-\Delta F$。等温等压下，一个封闭体系所作的最大非膨胀功等于 Gibbs 自由能的减少，$(W_{\text{f,max}})_{T,p}=-\Delta G$。所以欲求等温下的最大功和等温等压下的最大非膨胀功，也就是求算 $\Delta F$ 和 $\Delta G$，设计可逆途径如下：




$$(a)\ \Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$$
$$=\int_{T_1}^{T_2}C_p(\text{l})\text{d}T+\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus}+\int_{T_2}^{T_1}C_p(\text{s})\text{d}T$$
$$=n[\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}+\Delta C_{p,\text{m}}(T_2-T_1)]$$
$$=(1\text{mol})(-6.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+(1\text{mol})(37.3\times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(5\text{K})$$
$$=-5.824\text{kJ}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$$
$$=C_p(\text{l})\ln\frac{T_2}{T_1}+\frac{\Delta H_2}{T_2}+C_p(\text{s})\ln\frac{T_1}{T_2}$$
$$=\frac{\Delta H_2}{T_2}+\Delta C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$=-\frac{(1\text{mol})(6010\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{273\text{K}}+(1\text{mol})\times$$

$$(37.3\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}})\ln\frac{273\mathrm{K}}{268\mathrm{K}}$$

$$= -21.33\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= -5824\mathrm{J} - (268\mathrm{K})(-21.33\mathrm{J\cdot K^{-1}})$$

$$= -107.1\mathrm{J}$$

$$(W_{\mathrm{f,max}})_{T,p} = -\Delta G = 107.1\mathrm{J}$$

(*b*) $$\Delta F = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - p\Delta V = \Delta G - p\left(\frac{W}{\rho_s} - \frac{W}{\rho_l}\right)$$

$$= -107.1\mathrm{J} - (101325\mathrm{Pa}) \times \left[\frac{(1\mathrm{mol})(18.01\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{917\mathrm{kg\cdot m^{-3}}} - \frac{(1\mathrm{mol})(18.01\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{990\mathrm{kg\cdot m^{-3}}}\right]$$

$$= -107.3\mathrm{J}$$

$$(W_{\max})_T = -\Delta F = 107.3\mathrm{J}$$

(*c*) 当上述过程在 $100\times p^{\ominus}$ 下进行时

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

$$\int_{\Delta G_1}^{\Delta G_2} \mathrm{d}\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V \mathrm{d}p$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \Delta V(p_2 - p_1)$$

$$= -107.1\mathrm{J} + \left[\frac{(1\mathrm{mol})(18.01\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{917\mathrm{kg\cdot m^{-3}}} - \frac{(1\mathrm{mol})(18.01\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{990\mathrm{kg\cdot m^{-3}}}\right] \times (100-1)(101325\mathrm{Pa})$$

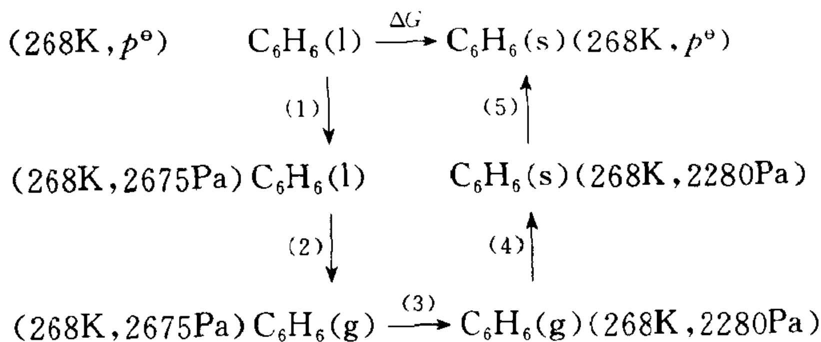
$$= -92.58\mathrm{J}$$

$$(W_{\mathrm{f,max}})_{T,p} = -\Delta G_2 = 92.58\mathrm{J}$$

**例 7** 请计算 1mol 过冷苯(液)在 268.2K、$p^{\ominus}$ 时凝固过程的

$\Delta S$ 及 $\Delta G$。已知 268.2K 时固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 2280Pa 和 2675Pa，268K 时苯的熔化热为 $9860\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。

**解**　根据已知条件设计可逆过程如下：




$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V_l \mathrm{d}p = V_l(p_2 - p_1) = V_l(2675\text{Pa} - p^\ominus)$$

$$\Delta G_5 = \int_{p_1}^{p_2} V_s \mathrm{d}p = V_s(p_2 - p_1) = V_s(p^\ominus - 2280\text{Pa})$$

忽略液态苯的体积和固态苯的体积差别，忽略 $\Delta p_1$ 和 $\Delta p_2$ 的误差。

$$\Delta G_1 \approx -\Delta G_5$$

途径(2)和(4)都是恒温恒压可逆相变，则：

$$\Delta G_2 = 0,\quad \Delta G_4 = 0$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_3 &= nRT\ln\frac{p_2}{p_1} \\
&= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times \\
&\quad (268.2\text{K})\ln\frac{2280\text{Pa}}{2675\text{Pa}} \\
&= -356.4\text{J}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = \Delta G_3 \\
&= -356.4\text{J}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \\
&= \frac{(1\text{mol})(-9860\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-356.4\text{J})}{268.2\text{K}}
\end{aligned}$$

$= -35.44 \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

**例 8** 利用维利方程 $pV_m = RT + bp (b = 2.67 \times 10^{-5} \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$：

(*a*) 当 1mol$H_2$ 在 298K、$10 \times p^\ominus$ 下，反抗恒外压 $p^\ominus$ 等温膨胀，求所作的功。

(*b*) 如果 $H_2$ 为理想气体，经历上述过程作功多少？试与(*a*)比较之，并解释原因。

(*c*) 计算过程(*a*)的 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$、$\Delta F$。

(*d*) 求该气体的 $C_p - C_V$ 的值。

(*e*) 该气体在焦耳实验中温度如何变化？

(*f*) 该气体在焦汤实验中温度如何变化？

(*g*) 该气体的热容与温度无关，试导出该气体在绝热可逆过程中的过程方程。

**解**

$$(a)\ W_a = p_{外} \Delta V = p_2 \left[ \frac{n(RT_2 + bp_2)}{p_2} - \frac{n(RT_1 + bp_1)}{p_1} \right]$$

$$= \frac{9}{10} nRT$$

$$= \frac{9}{10} [(1\mathrm{mol})(8.314 \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})(298\mathrm{K})]$$

$$= 2230\mathrm{J}$$

$$(b)\ W_b = p_{外} \Delta V = p_2 \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right)$$

$$= nRT \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{9}{10} nRT = 2230\mathrm{J}$$

计算结果得：$W_a = W_b$ 二者相等，这是由于 $W = p_{外} \Delta V$，将维利方程 $pV_m = RT + bp$ 改写成 $p(V_m - b) = RT$，式中只有体积校 正项，没有压力校正项，膨胀过程无需克服分子间的引力，与理想气体具有相同行为，所以等外压过程的膨胀功完全相同。

(*c*) $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m - b}\right)\right]_V - p$$

$$= T\frac{R}{V_m - b} - p = p - p = 0$$

$$\Delta U = 0$$

由于该维利方程无压力校正项，说明分子间无引力，所以等温膨胀，内能不变。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + p_2V_2 - p_1V_1$$

$$= n(RT + bp_2) - n(RT + bp_1) = nb(p_2 - p_1)$$

$$= (1\text{mol})(2.67 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times (10 - 1)(101325\text{Pa})$$

$$= -24.34\text{J}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right)\right]_p = -\frac{nR}{p}$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2}\frac{nR}{p}\mathrm{d}p = nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\ln\frac{10 \times p^\ominus}{p^\ominus}$$

$$= 19.14\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

另解 $\Delta S$：

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta U + \int p\mathrm{d}V}{T} = \frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V$$

$$= \frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V - b}\mathrm{d}V$$

$$= nR\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} = nR\ln\frac{nRT/p_2}{nRT/p_1}$$

$$= nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 19.14\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (-24.34\text{J}) - (298\text{K})(19.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= -5728\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0 - (298\text{K})(19.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= -5704\text{J}$$

(*d*) $C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$= (p + 0)\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right)\right]_p$$

$$= p\frac{nR}{p} = nR = (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(*e*) 焦耳系数为$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U$

依据尤拉关系$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_T = -1$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \qquad (1)$$

$dU = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$，恒温下两边除以 $\mathrm{d}p$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p} + nb\right)\right]_p - p\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{nRT}{p} + nb\right)\right]_T$$

$$= -\frac{nRT}{p} + \frac{nRT}{p} = 0 \qquad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U = 0$$

说明该气体在焦耳实验中温度不变。

(f) $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$

$$= -\frac{[\partial(U + pV)/\partial p]_T}{C_p}$$

$$= -\frac{(\partial U/\partial p)_T + [\partial(nRT + nbp)/\partial p]_T}{C_p}$$

$$= -\frac{0 + nb}{C_p} < 0$$

另解：

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = -\frac{\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]}{C_p}$$

$$= -\frac{\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right) - V\right]}{C_p}$$

$$= -\frac{\left[T\frac{nR}{p} - V\right]}{C_p} = -\frac{nb}{C_p} < 0$$

在焦汤效应后 $\mathrm{d}p < 0$，现证得 $\mu_{J-T} < 0$，所以 $\mathrm{d}T > 0$，该种气体在焦汤实验中温度升高。

(g) 由前面(c)证得该气体的$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T$$

$$W = \int p\mathrm{d}V = \int \frac{RT}{V_m - b}\mathrm{d}V$$

因为　绝热过程中：$Q = 0$

所以　$\Delta U + W = 0$

则　$\int C_V \mathrm{d}T + \int \frac{RT}{V_m - b}\mathrm{d}V = 0$

$$\int \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int \frac{R}{C_V(V_m - b)}\mathrm{d}V = 0$$

积分上式得：

$$\ln T + \frac{R}{C_V}\ln(V_m - b) = 常数$$

$$T(V_m - b)^{R/C_V} = 常数$$

或将 $p(V_m - b) = RT$ 代入上式后可以写成其它形式：

$$p(V_m - b)^{1+R/C_V} = 常数$$

$$T^{(1+R/C_V)}p^{R/C_V} = 常数$$

**例 9** 某实际气体状态方程为$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$，式中 $a$ 为常数，在压力不太大的情况下，将 1mol 该气体从 $p_1V_1$ 经恒温可逆过程变化到 $p_2V_2$，求该体系的 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta F$ 和 $\Delta G$ 以及该过程的 $Q$ 和 $W$。

**解** 对于非理想气体经历不同过程状态变化后诸热力学函数变量的求算，不管过程可逆与否均可以利用全微分的性质 $\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$，但在求算与过程有关的量热和功时，需分别对待。对于可逆过程可以用 $W = \int p\mathrm{d}V$，$Q_R = T\Delta S$ 或 $\Delta U = Q - W$。对于不可逆过程只能用 $\Delta U = Q - W$。

所有的热力学函数变量均用已知值 $p_1$、$V_1$、$p_2$、$V_2$ 表示，所以设热力学变量为 $T$ 和 $V$。

(1) $U = f(T,V)$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

（因为恒温过程 $\mathrm{d}T = 0$）

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \qquad （因为 \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V）$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \left(因为\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$$

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)_V - p \qquad \left(因为\ p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)$$

$$= T\frac{R}{V_m} - p = \frac{a}{V_m^2}$$

$$\Delta U_m = \int_{V_m(1)}^{V_m(2)} \frac{a}{V_m^2} dV = a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right)$$

(2) $H = f(T,V)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$$

（因为恒温过程 $dT = 0$）

$$= \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right\} dV$$

（因为 $dH = TdS + Vdp$）

$$= \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right\} dV$$

$\left(因为\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$

$$= \left\{T\left(\frac{R}{V_m}\right) + V_m\left(-\frac{RT}{V_m^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right)\right\} dV_m$$

$\left(因为\ p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)$

$$= \frac{2a}{V_m^2} dV_m$$

$$\Delta H_m = \int_{V_m(1)}^{V_m(2)} \frac{2a}{V_m^2} dV_m = 2a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right)$$

[或 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_m(2) - p_1V_m(1))$

$$= a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right) + \left(RT - \frac{a}{V_m(2)}\right) - \left(RT - \frac{a}{V_m(1)}\right)$$

$$= 2a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right)$$ ]

(3) $S = f(T,V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

（因为恒温过程 $dT - 0$）

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = \frac{R}{V_m}\mathrm{d}V_m \qquad \left(因为\ p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)$$

$$\Delta S_m = \int_{V_m(1)}^{V_m(2)} \frac{R}{V_m}\mathrm{d}V_m = R\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

(4) $\Delta F_m = \Delta U_m - T\Delta S_m$

$$= a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right) - RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

(5) $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$= 2a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right) - RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

因为本过程是恒温可逆过程，所以 $W = \int p\mathrm{d}V$。

(6) $W = \int_{V_m(1)}^{V_m(2)} p\mathrm{d}V_m = \int_{V_m(1)}^{V_m(2)}\left(\frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)\mathrm{d}V_m$

$$= RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)} + a\left(\frac{1}{V_m(2)} - \frac{1}{V_m(1)}\right)$$

$$\left[或：W = -(\Delta F)_T = a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right) - RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}\right]$$

(7) $Q = \Delta U + W$

$$= a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right) + RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)} + a\left(\frac{1}{V_m(2)} - \frac{1}{V_m(1)}\right)$$

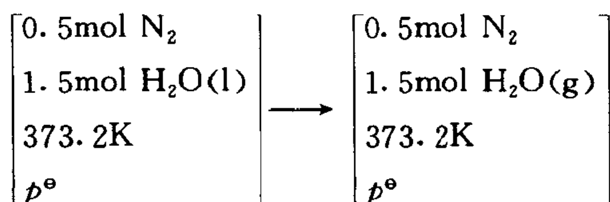
$$= RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

$$\left[或：对于可逆过程，Q = T\Delta S = RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}\right]$$

本题的运算方法具有一定代表性，只要知状态方程，不同体系当经历不同过程后的热力学状态函数变量和过程中热和功的求算方法均可使用本题的解法。

**例 10**　在一个带活塞的容器中(设活塞无摩擦无质量),有氮气 0.5mol,容器底部有一密闭小瓶,瓶中有液体水 1.5mol。整个物系温度由热源维持为 373.2K,压力为 $p^\ominus$,今使小瓶破碎,在维持压力为 $p^\ominus$ 下水蒸发为水蒸气,终态温度仍为 373.2K。已知水在 373.2K,$p^\ominus$ 的蒸发热为 $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,氮气和水蒸气均按理想气体处理。求此过程中的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta F$、$\Delta G$。

**解**　始态　　　　　　终态



$$\begin{bmatrix}0.5\text{mol } N_2 \\ 1.5\text{mol } H_2O(l) \\ 373.2\text{K} \\ p^\ominus\end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix}0.5\text{mol } N_2 \\ 1.5\text{mol } H_2O(g) \\ 373.2\text{K} \\ p^\ominus\end{bmatrix}$$

物质的量分数为

$$x_{N_2} = \frac{0.5\text{mol}}{0.5\text{mol} + 1.5\text{mol}} = 0.25$$

$$x_{H_2O} = 0.75$$

当小瓶破碎后,水蒸发为水蒸气,为了维持 $p^\ominus$,活塞上移,体积增大。为了维持 373.2K,水蒸发为气时需吸收热量。$N_2(g)$ 和 $H_2O(g)$ 均视为理想气体,混合时无热效应。$H_2O(l)$ 的体积与 $H_2O(g)$ 相比可忽略不计。

$$Q = n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus[H_2O,(l)]$$
$$= (1.5\text{mol})(40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$= 61.01\text{kJ}$$

$$W = p_{外}\,\Delta V = p_{外}\left[\frac{(n_{N_2} + n_{H_2O})RT}{p_2} - \frac{n_{N_2}RT}{p_1}\right]$$
$$= n_{H_2O}RT \quad (因为\quad p_{外} = p_2 = p_1 = p^\ominus)$$
$$= (1.5\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(373.2\text{K})$$
$$= 4654\text{J}$$

$$\Delta U = Q - W = 56.36\text{kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = 61.01\text{kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta_{\text{vap}}S + \Delta_{\text{mix}}S \\ &= \frac{Q_R}{T} - nR(x_{N_2}\ln x_{N_2} + x_{H_2O}\ln x_{H_2O}) \\ &= \frac{61010\text{J}}{373.2\text{K}} - (2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times \\ &\quad (0.25\ln 0.25 + 0.75\ln 0.75) \\ &= 172.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -8.16\text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -3.51\text{kJ}$$

**例 11** 证明(*a*) $TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$

(*b*) 已知物质的等温压缩系数 $\kappa$ 和绝热压缩系数 $\kappa_S$ 分别为

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S。$$

试证明$\frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$。

**解** (*a*) 设 $S = S(p, V)$

$$\begin{aligned}dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \\ &= \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV\end{aligned}$$

$$TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

(*b*)
$$\frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \tag{1}$$

由题(*a*) 中 $TdS$ 方程可知，当 $dS = 0$ 时

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p(\partial T/\partial V)_p}{C_V(\partial T/\partial p)_V} \tag{2}$$

将(2) 式代入(1) 式得

$$\frac{\kappa}{\kappa_S} = -\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$= \frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

**例 12** 已知纯物质的平衡稳定条件为$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$,请证明任一物质绝热可逆膨胀后压力必降低。

**解** 绝热可逆过程是一个等熵过程,要证明任意物质经绝热可逆膨胀后压力降低,只需证明$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$ 即可。

根据尤拉关系:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = -1 \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\frac{T}{C_p} \tag{3}$$

将(2)、(3) 二式代入(1) 式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\left[\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\left[\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right] = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

$$\left(\text{已知:}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \gamma > 0\right)$$

**例 13** 已知 277K 时水的密度最大,若在 273K ~ 277K 的范围内对水进行绝热可逆压缩,请证明水的温度如何变化?

**解** 绝热可逆过程为等熵过程,欲证明绝热可逆压缩后温度的变化只需证明$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 的符号是正值还是负值即可。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1}$$

根据水的物性，在 277K（即 4℃）时水的密度最大，小于 277K 时水的密度变小，$V = W/\rho$，在温度从 277K 下降到 273K 的过程中，$\rho$ 不断变小。对一定量的水而言，$W$ 一定，当 $\rho$ 变小时 $V$ 即增大，因而 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$，将此结论代入(1) 式得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S < 0$$

上述证明说明了在 273K ～ 277K 范围内对水进行绝热可逆压缩时温度将降低。

**例 14** 已知某 NaCl 溶液在 1kg 水中含 $n$molNaCl，体积 $V$ 随 $n$ 的变化关系为：

$$V/\text{m}^3 = 1.00138 \times 10^{-3} + 1.66253 \times 10^{-5} n/\text{mol} + 1.7738 \times 10^{-3}(n/\text{mol})^{3/2} + 1.194 \times 10^{-7}(n/\text{mol})^2$$

求当 $n$ 为 2mol 时 $H_2O$ 和 NaCl 的偏摩尔体积为多少？

**解** 根据偏摩尔体积定义：

$$V_{\text{NaCl,m}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{NaCl}}}\right)_{T,p,n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= 1.66253 \times 10^{-5} + \frac{3}{2} \times 1.7738 \times 10^{-3}(n/\text{mol})^{1/2} + 2 \times 1.194 \times 10^{-7}(n/\text{mol})$$

当 $n = 2\text{mol}$ 时

$$V_{\text{NaCl,m}} = 2.086 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据偏摩尔体积集合公式：

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O,m}} + n_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl,m}}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O,m}} = \frac{V - n_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl,m}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= [1.00138 \times 10^{-3} - \frac{1}{2} \times 1.7738(n/\text{mol})^{3/2} - 1.194 \times 10^{-7}(n/\text{mol})^2] \div (1\text{kg}/0.01802\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

当 $n = 2\text{mol}$ 时

$$V_{H_2O,m} = 1.799 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$$

**例 15** $K_2SO_4$ 在水溶液中的偏摩尔体积 $V_{2,m}$ 在 298K 时为

$$V_{2,m}/m^3 = 3.228 \times 10^{-5} + 1.821 \times 10^{-5} m^{\frac{1}{2}}/(mol \cdot kg^{-1})^{\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8} m/(mol \cdot kg^{-1})。$$

求 $H_2O$ 的偏摩尔体积 $V_{H_2O,m}$ 与 $m$ 的关系。已知纯 $H_2O$ 的摩尔体积为 $1.7963 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$。

**解** Gibbs-Duhem 方程

$$\sum_B n_B dZ_{B,m} = 0$$

二组分体系：$n_1 dV_{1,m} + n_2 dV_{2,m} = 0$

$$dV_{1,m} = -\frac{n_2}{n_1} dV_{2,m} \tag{1}$$

已知：$V_{2,m}/m^3 = 3.228 \times 10^{-5} + 1.821 \times 10^{-5} m^{\frac{1}{2}}/(mol \cdot kg^{-1})^{\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8} m/(mol \cdot kg^{-1})$

$$dV_{2,m} = [9.105 \times 10^{-6} m^{-\frac{1}{2}}/(mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}} + 2.22 \times 10^{-8}] dm \tag{2}$$

以含有 1kg 水的溶液为体系

$$n_1 = 1kg/0.01802(kg \cdot mol^{-1})$$

$$n_2 = m$$

将(2)式代入(1)式并积分：

$$\int dV_{1,m} = \int -\frac{m}{n_1}(9.105 \times 10^{-6} m^{-\frac{1}{2}} + 2.22 \times 10^{-8}) dm$$

$$= -\frac{1}{1kg/0.01802kg \cdot mol^{-1}} \times \int (9.105 \times 10^{-6} m^{\frac{1}{2}} + 2.22 \times 10^{-8} m) dm$$

$$V_{1,m}/m^3 = -1.094 \times 10^{-7} m^{3/2}/(mol \cdot kg^{-1})^{3/2} - 1.998 \times 10^{-10} m^2/(mol \cdot kg^{-1})^2 + C \tag{3}$$

已知水的摩尔体积为 $1.7963 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$，当 $m = 0$ 时，

将 $V_{1,\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m}}(1) = 1.7963 \times 10^{-5}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ 代入(3)式解得 $C = 1.7963 \times 10^{-5}$　则(3)式为

$$V_{1,\mathrm{m}}/\mathrm{m}^3 = 1.7963 \times 10^{-5} - 1.093 \times 10^{-7} m^{3/2}/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{kg}^{-1})^{3/2} - 1.998 \times 10^{-10} m^2/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{kg}^{-1})^2$$

**例 16**　请证明：

(a) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{S,p,n_c} = p\left(\dfrac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{F,T,n_c}$

(b) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,V,n_c} = H_{\mathrm{B,m}} - TV_{\mathrm{B,m}}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$

**解**　(a) $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{S,p,n_c} = \mu_{\mathrm{B}} \tag{1}$$

$$\mathrm{d}F = - S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

当 $F, T, n_c$ 恒定时，上式除以 $\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$

$$0 = 0 - p\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{F,T,n_c} + \mu_{\mathrm{B}}$$

$$\mu_{\mathrm{B}} = p\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{F,T,n_c} \tag{2}$$

由(1)式和(2)式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{S,p,n_c} = p\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{F,T,n_c}$$

(b) $H_{\mathrm{B,m}} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_c} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_c} + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_c}$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_c} + pV_{\mathrm{B,m}} \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_c} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,V,n_c} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_{\mathrm{B}},n_c}\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_c}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,V,n_c} + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} - p\right]V_{\mathrm{B,m}} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = H_{B,m} - TV_{B,m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

另解 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = \left[\frac{\partial}{\partial n_B}(F + TS)\right]_{T,V,n_c}$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} + T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c}$$

$$= \mu_B + T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c}$$

$$= (H_{B,m} - TS_{B,m}) + T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = S_{B,m} - V_{B,m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} \qquad (2)$$

(2)式证明见本章习题第32题的解答。

将(2)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = (H_{B,m} - TS_{B,m}) + T\left[S_{B,m} - V_{B,m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}\right]$$

$$= H_{B,m} - TV_{B,m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

## 三　习题解答

**1.** 5mol He(g) 从 273.2K 和标准压力 $p^\ominus$ 变到 298.2K 和压力 $p = (10 \times p^\ominus)$，求过程的 $\Delta S$。$\left(\text{已知 } C_{V,m} = \frac{3}{2}R\right)$

**解** $\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT$

$$= nR\ln\frac{p_1}{p_2} + n(C_{V,m} + R)\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= (5\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{p^\ominus}{10\times p^\ominus} +$$

$$(5\text{mol})\left(\frac{5}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\right)\ln\frac{298.2\text{K}}{273.2\text{K}}$$

$$= -86.67\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2. 0.10kg 283.2 K 的水与 0.20kg 313.2K 的水混合，求 $\Delta S$。设水的平均比热为 4.184 kJ · K$^{-1}$ · kg$^{-1}$。

**解** 设终态温度为 $T$

$$Q_1 = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= (0.10\text{kg}) \times (4.184\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1})(T - 283.2\text{K})$$

$$Q_2 = -C_p(T_2 - T_1)$$

$$= -(0.20\text{kg}) \times (4.184\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}) \times (T - 313.2\text{K})$$

$$Q_1 = Q_2$$

$$T = 303.1\text{K}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\text{d}T$$

$$= (0.10\text{kg})(4.184\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}) \times \ln\frac{303.2\text{K}}{283.2\text{K}}$$

$$\Delta S_2 = (0.20\text{kg})(4.184\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1})\ln\frac{303.2\text{K}}{313.2\text{K}}$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1.40\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3. 实验室中某一大恒温槽（例如是油浴）的温度为 400K，室温为 300K。因恒温槽绝热不良而有 4000J 的热传给空气，用计算说明这一过程是否为可逆？

**解**

$$\Delta S_{体} = \frac{Q_R}{T_{体}} = \frac{-4000\text{J}}{400\text{K}} = -10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T_{环}} = \frac{4000\text{J}}{300\text{K}} = 13.33\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 3.33\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

该过程为不可逆过程。

4. 在 298.2K 的等温情况下，两个瓶子中间有旋塞连通。开始时，一放 0.2mol $O_2$，压力为 0.2 × 101.325kPa，另一放 0.8mol $N_2$，压力为 0.8 × 101.325kPa，打开旋塞后，两气互相混合。计

算

(1) 终了时瓶中的压力；

(2) 混合过程中的 $Q, W, \Delta U, \Delta S, \Delta G$；

(3) 如设等温下可逆地使气体回到原状，计算过程中的 $Q$ 和 $W$。

**解** (1) $V_{O_2} = \dfrac{n_{O_2}RT}{p_{O_2}}$

$$= \frac{(0.2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})}{(0.2\times101325\text{Pa})}$$

$$= 0.02447\text{m}^3$$

$$V_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{p_{N_2}}$$

$$= \frac{(0.8\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})}{0.8\times101325\text{Pa}}$$

$$= 0.02447\text{m}^3$$

$$p_{终} = \frac{n_{总}RT}{V_{总}}$$

$$= \frac{(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})}{2\times0.02447\text{m}^3}$$

$$= 50663\text{Pa}$$

(2) 以二个球内气体为体系，混合过程没有对外作功，$W = 0$，又是等温过程，$\Delta U = 0$，则 $Q = 0$。

$$\Delta_{mix}S = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2}$$

$$= n_{O_2}R\ln\frac{V_{总}}{V_{O_2}} + n_{N_2}R\ln\frac{V_{总}}{V_{N_2}}$$

$$= [(0.2\text{mol})\ln2 + (0.8\text{mol})\ln2]\times(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 5.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S = 0 - T\Delta_{mix}S$$

$$= (-298.2\text{K})(5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) = -1719\text{J}$$

另解：$\Delta_{mix}G = \Delta G_{O_2} + \Delta G_{N_2}$

$$= n_{O_2}RT\ln\frac{(p_{O_2})_{终}}{(p_{O_2})_{始}} + n_{N_2}RT\ln\frac{(p_{N_2})_{终}}{(p_{N_2})_{始}}$$

$$= (0.2\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})\ln\frac{1}{2} +$$

$$(0.8\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})\ln\frac{1}{2}$$

$$= -1719\text{J}$$

(3) 等温可逆分离使气体各回原态。

$$Q_R = -T\Delta_{mix}S = (-298.2\text{K})(5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= -1719\text{J}$$

$$\Delta U = 0$$

$$W = Q_R = -1719\text{J}$$

**5.** 1mol $CH_3C_6H_5$ 在其沸点 383.2K 时蒸发为气，求该过程的 $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}$、$Q$、$W$、$\Delta_{vap}U_m^{\ominus}$、$\Delta_{vap}G_m^{\ominus}$、$\Delta_{vap}S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_{vap}F_m^{\ominus}$，已知该温度下 $CH_3C_6H_5$ 的汽化热为 362kJ·kg$^{-1}$。

**解** 甲苯的摩尔质量 $M = 0.09214\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$Q_p = (0.09214\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(362\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$$

$$= 33.35\text{kJ}$$

$$\Delta_{vap}H_m^{\ominus} = Q_p/n = 33.35\text{kJ}/1\text{mol} = 33.35\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$W = p(V_g - V_l) \approx pV_g = nRT$$

$$= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(383.2\text{K})$$

$$= 3186\text{J} = 3.186\text{kJ}$$

$$\Delta_{vap}U_m^{\ominus} = \Delta_{vap}U^{\ominus}/n = (Q - W)/n$$

$$= (33.35\text{kJ} - 3.186\text{kJ})/1\text{mol}$$

$$= 30.16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{vap}G_m^{\ominus} = 0$$

$$\Delta_{vap}F_m^{\ominus} = -\frac{W_R}{n} = -3.186\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{vap}S_m^\ominus = \frac{Q_R}{nT} = \frac{Q_p}{nT} = \frac{33.35 \times 10^3 J}{1mol \times 383.2K}$$

$$= 87.03J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

**6.** (1) 在 298.2K 时，将 1mol $O_2$ 从 101.325kPa 等温可逆压缩到 6 × 101.325kPa，求 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta F$、$\Delta G$、$\Delta S_{体}$ 和 $\Delta S_{隔离}$。

(2) 若自始至终用 6 × 101.325kPa 的外压等温压缩到终态，求上述各热力学量的变化值。

**解** (1) 视 $O_2$ 为理想气体，在等温变化时

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

$$Q_R = W_R = nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= (1mol)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(298.2K)\ln\frac{1}{6}$$

$$= -4443J$$

$$\Delta F_T = -W_R = 4443J$$

$$\Delta G_T = \Delta F_T = 4443J$$

$$\Delta S_{体} = \frac{Q_R}{T_{体}} = -\frac{4443J}{298.2K} = -14.90J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q_R}{T_{环}} = 14.90J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 0$$

(2) 始终态同(1)，$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta G$、$\Delta F$、$\Delta S_{体}$ 同上

$$Q = W = p\Delta V = p\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$= (6 \times 101325Pa)\left(\frac{1}{6 \times 101325Pa} - \frac{1}{101325Pa}\right) \times (8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(298.2K)$$

$$= -12.40kJ$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T_{环}} = \frac{12400J}{298.2K} = 41.58J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 26.68 \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

**7.** 在中等的压力下，气体的物态方程可以写作 $pV(1-\beta p) = nRT$，式中系数 $\beta$ 与气体的本性和温度有关。今若在 273.2K 时，将 0.5mol$O_2$ 由 1013.25kPa 的压力减到 101.325kPa，试求 $\Delta G$。已知氧的 $\beta = -9.277 \times 10^{-9}\mathrm{Pa^{-1}}$。

**解** 
$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p(1-\beta p)}\mathrm{d}p$$

$$= nRT\left[\int_{p_1}^{p_2}\frac{\mathrm{d}p}{p} + \int_{p_1}^{p_2}\frac{\beta}{1-\beta p}\mathrm{d}p\right]$$

$$= nRT\left[\ln\frac{p_2}{p_1} - \ln\frac{1-\beta p_2}{1-\beta p_1}\right]$$

$$= (0.5\mathrm{mol})(8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})(273.2\mathrm{K}) \times$$

$$\left[\ln\frac{101.325\mathrm{kPa}}{1013.25\mathrm{kPa}} - \right.$$

$$\left.\ln\frac{1-(-9.277\times10^{-9}\mathrm{Pa^{-1}})(101\,325\mathrm{Pa})}{1-(-9.277\times10^{-9}\mathrm{Pa^{-1}})(101\,3250\mathrm{Pa})}\right]$$

$$= -2605\mathrm{J}$$

**8.** 在 293K 时，将 1mol $C_2H_5OH(l)$ 自 101.325kPa 压缩到 $25 \times 101.325$kPa，试求 $\Delta G$。已知其物态方程为 $V = V_0(1-\beta p)$，$\beta = 1.036 \times 10^{-9}\mathrm{Pa^{-1}}$，$V_0$ 是 298K 和 $p^\ominus$ 下的体积。已知在该情况下 $C_2H_5OH(l)$ 的密度为 $789\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。(将本题的结果与上题相比较，显然当固态或液态发生状态变化时，所引起的 $\Delta G$ 变化很小，常可略去不计)

**解** 乙醇的摩尔质量 $M_{乙} = 4.607 \times 10^{-2}\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$

$$V_0 = \frac{W}{\rho} = \frac{nM}{\rho}$$

$$= \frac{(1\mathrm{mol})(4.607\times10^{-2}\mathrm{kg \cdot mol^{-1}})}{789\mathrm{kg \cdot m^{-3}}}$$

$$= 5.839 \times 10^{-5}\mathrm{m^3}$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} V_0(1-\beta p)\mathrm{d}p$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} V_0 \mathrm{d}p - \int_{p_1}^{p_2} V_0 \beta p \mathrm{d}p$$

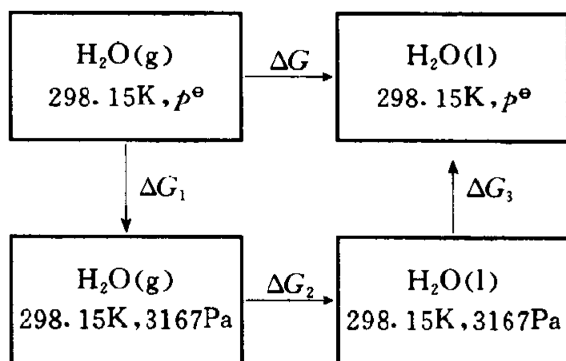
$$= V_0(p_2 - p_1) - \frac{1}{2}\beta V_0(p_2^2 - p_1^2)$$

$$= (5.839 \times 10^{-5}\mathrm{m}^3)(25 - 1)(101325\mathrm{Pa}) - \frac{1}{2}(1.036 \times 10^{-9}\mathrm{Pa}^{-1})(5.839 \times 10^{-5}\mathrm{m}^3) \times (25^2 - 1^2)(101325\mathrm{Pa})^2$$

$$= 141.8\mathrm{J}$$

**9.** 在 298.15K 及 $p^\ominus$ 下，1mol 过冷水蒸气变为同温同压下的水，求此过程的 $\Delta G$。已知 298.15K 时水的蒸气压为 3167Pa。

**解** 设计可逆过程如下




$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} V_g \mathrm{d}p + 0 + \int_{p_1}^{p_2} V_l \mathrm{d}p$$

$$\approx \int_{p_1}^{p_2} V_g \mathrm{d}p = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= (1\mathrm{mol})(8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) \times (298.15\mathrm{K})\ln\frac{3167\mathrm{Pa}}{101325\mathrm{Pa}} = -8590\mathrm{J}$$

**10.** 将 298.15K 1mol $O_2$ 从 $p^\ominus$ 绝热可逆压缩到 $6 \times p^\ominus$，试求 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta F$、$\Delta G$、$\Delta S$ 和 $\Delta S_{iso}$（$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$）。已知 $S_m^\ominus(O_2,g) =$

$205.03 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

**解** 设氧为理想气体。绝热可逆过程中 $Q_R = 0$

$$\Delta S_{体} = \frac{Q_R}{T} = 0 \quad \Delta S_{环} = -\frac{Q_R}{T} = 0$$

$$\Delta S_{隔} = 0$$

绝热可逆过程方程：

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}, \qquad \gamma = 7/5$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left(\frac{p^{\ominus}}{6 \times p^{\ominus}}\right)^{-2/7} (298.2\text{K}) = 497.5\text{K}$$

$$W = C_V(T_1 - T_2) = nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$

$$= (1\text{mol})\ \frac{5}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (298.2\text{K} - 497.5\text{K})$$

$$= -4142\text{J}$$

$$\Delta U = -W = 4142\text{J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{d}T = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= (1\text{mol})\ \frac{7}{2}(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (497.5\text{K} - 298.2\text{K})$$

$$= 5799\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta U - S\Delta T$$

$$= 4142\text{J} - (1\text{mol})(205.03\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (497.5\text{K} - 298.2\text{K})$$

$$= -36720\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T$$

$$= 5799\text{J} - (1\text{mol})(205.03\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (497.5\text{K} - 298.2\text{K})$$

$$= -35063\text{J}$$

**11.** 在 298.15K 和 $p^{\ominus}$ 时，反应 $H_2(g) + HgO(s) = Hg(l) +$

$H_2O(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 195.8J·mol$^{-1}$。若设计为电池，在电池 $H_2(p^\ominus)|KOH(0.1mol\cdot kg^{-1})|HgO(s)+Hg(l)$ 中进行上述反应，电池的电动势为 0.9265V，试求上述反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$。

**解** 恒温恒压可逆过程中，体系自由能的减少等于所做的最大非膨胀功。

$$-\Delta_r G_m = W_{f,max}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -W_{f,max} = -zEF$$

$$= -2(0.9265V)(96500C\cdot mol^{-1})$$

$$= -178.8kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T}$$

$$= \frac{(195.8J\cdot mol^{-1}) - (-178.8\times 10^3 J\cdot mol^{-1})}{298.15K}$$

$$= 600.3J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

12. 某一化学反应若在等温等压下(298.15K，$p^\ominus$)进行，放热 40.0kJ，若使该反应通过可逆电池来完成，则吸热 4.0kJ。

(1) 计算该化学反应的 $\Delta_r S_m$；

(2) 当该反应自发进行时(即不做电功时)，求环境的熵变及总熵变；

(3) 计算体系可能做的最大功为若干？

**解** (1) $\Delta_r S_m = \Delta_r S/\xi = \dfrac{Q_R}{T}\Big/\xi = \dfrac{4000J}{298.15K}\Big/1mol$

$$= 13.42J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

(2) $\Delta S_{环} = -\dfrac{Q_p}{T\xi} = \dfrac{40000J}{(298.15K)(1mol)}$

$$= 134.2J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 147.6J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

(3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - Q_R$

$$= -40000J - 4000J = -44000J$$

$W_{f,max} = -\Delta G = 44000J$

*13. 1mol单原子理想气体始态为273K、$p^\ominus$，计算经过下列变化后的各个 $\Delta G_m$ 值。设该条件下气体摩尔熵为 $100J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

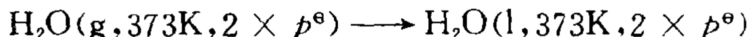
(1) 恒压下体积加倍；

(2) 恒容下压力加倍；

(3) 恒温下压力加倍。

**解** 见例题4。

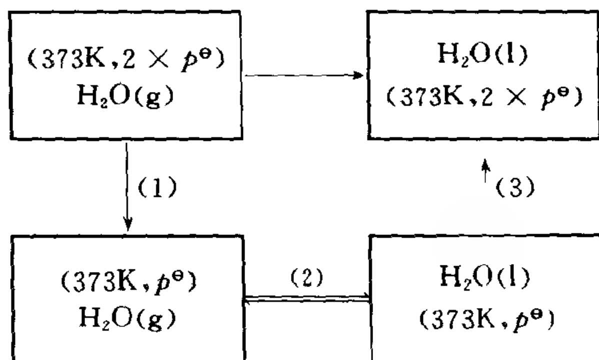
*14. 将 1mol$H_2O$(g) 在 373K 下小心等温压缩，在没有灰尘情况下获得了压力为 2 × 101.325kPa 的过热蒸气，但不久全凝聚成液态水，请计算这凝聚过程的 $\Delta H$、$\Delta G$ 和 $\Delta S$。



$$H_2O(g, 373K, 2\times p^\ominus) \longrightarrow H_2O(l, 373K, 2\times p^\ominus)$$

已知：在这条件下，水的汽化热为 $46.024kJ \cdot mol^{-1}$，设气体为理想气体，水的密度为 $1000kg \cdot m^{-3}$，液体体积不受压力影响。

**解** 设计可逆过程如下：




$$\Delta G_1 = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= (1mol)(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(373K)\ln\frac{p^\ominus}{2\times p^\ominus}$$

$$= -2150J$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V_1 \mathrm{d}p = \frac{nM}{\rho}(p_2 - p_1)$$

$$= \frac{(1\text{mol})(0.018\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}{1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} \times (2 \times 101325\text{Pa} - 101325\text{Pa})$$

$$= 1.823\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -2148\text{J}$$

$$\Delta H = n\Delta_r H_m^\ominus = (1\text{mol})(-46.024\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= -46.024\text{kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-46024\text{J} - (-2148\text{J})}{373\text{K}}$$

$$= -117.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

**15.** 在温度为 298.15K、压力为 $p^\ominus$ 下，C(金刚石)和C(石墨)的摩尔熵分别为 2.45 和 5.71J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$，其燃烧焓分别为 −395.40 和 −393.51kJ·mol$^{-1}$，又其密度分别为 3513 和 2260kg·m$^{-3}$。试求：

(1) 在 298.15K 及 $p^\ominus$ 下，石墨 → 金刚石的 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$；

(2) 哪一种晶体较为稳定？

(3) 增加压力能否使不稳定的晶体变成稳定的晶体，如有可能，则需要加多大的压力？

**解** (1) C(石墨) → C(金刚石)

$$\Delta_{trs}H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(石) - \Delta_c H_m^\ominus(金)$$

$$= (-393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-395.40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 1.890\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{trs}G_m^\ominus = \Delta_{trs}H_m^\ominus - T\Delta_{trs}S_m^\ominus$$

$$= (1.890\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (298.15\text{K})[(2.45 - 5.71) \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$$

$= 2.862\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 在 298.2K、$p^\ominus$ 下，$\Delta_{trs}G_m^\ominus > 0$，说明在此条件下反应不能右向进行，即石墨不能变为金刚石，故此时石墨稳定。

(3) 加压有利于反应朝着体积缩小的方向进行。金刚石的密度比石墨大，单位质量的体积比石墨小，所以增加压力有可能使石墨变为金刚石。

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

$$\int_{\Delta G_1}^{\Delta G_2} d\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp$$

$$\Delta_{trs}G_m^\ominus(2) = \Delta_{trs}G_m^\ominus(1) + \Delta_{trs}V_m(p_2 - p_1)$$

$$= 2862\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + \left(\frac{0.012011\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{3513\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{0.012011\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{2260\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}\right)(p_2 - 101325\text{Pa})$$

欲使 $\Delta_{trs}G_m^\ominus(2) > 0$，解上式得

$$p_2 > 1.52 \times 10^9\text{Pa}$$

需加压至 $1.52 \times 10^9$Pa 时才能使石墨变为金刚石。

**16.** 若令膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$，证明

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}$$

**解** $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ （因为 $dU = TdS - pdV$）

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ （因为 $dH = TdS + Vdp$）

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{1}$$

因为 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (2)

将(2)式代入(1)式得：

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3}$$

又因为 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$ (4)

将(4) 式代入(3) 式得

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$$

$$= T\frac{\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{-\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

**17.** 证明：$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

**解** $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \qquad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

$$= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

**18.** 对范德华气体，证明$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{V^2}$

**解** 因为 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{1}$$

范氏方程式：

$$\left(p + \frac{\alpha n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2\alpha}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \tag{2}$$

将(2) 式代入(1) 式得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2\alpha}{V^2}\right)$$

$$= \frac{\alpha n^2}{V^2} = \frac{\alpha}{V_m^2}$$

**19.** 证明对理想气体，$\dfrac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -nR$

**解** 因为 $dU = TdS - pdV$

所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

因为 $dH = TdS + Vdp$

所以 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

则 $\dfrac{(\partial U/\partial V)_S(\partial H/\partial p)_S}{(\partial U/\partial S)_V} = -\dfrac{pV}{T} = -nR$

**20.** 证明：$TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$

**解** 见例题 9。

**21.** 设某气体其状态方程式为 $pV = RT + ap$（式中 $a$ 是常数）。求等温可逆膨胀过程中 $W$、$Q$ 和 $\Delta H$ 的表示式。

**解** 参见例题 7。

**22.** 当外压降到 66.87kPa 时，水的沸点为若干？已知 $\Delta_{vap}H_m^\ominus(T, H_2O)$ 为 $40.67kJ \cdot mol^{-1}$。

**解** 设 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$ 与温度无关

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{66.87kPa}{101.325kPa} = \left(\frac{40670J \cdot mol^{-1}}{8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}\right) \times \left(\frac{1}{373.2K} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$T_2 = 361.7K$$

**23.** 溜冰鞋下面的冰刀与冰接触的地方，长度为 $7.62 \times 10^{-2}\text{m}$，宽度为 $2.45 \times 10^{-5}\text{m}$。

(1) 若某人的体重为 60kg，试问施加于冰的压力为若干？

(2) 在该压力下冰的熔点为若干？（已知冰的熔化热为 6.01 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，$T_f^* = 273.16\text{K}$，冰的密度为 $920\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$，水的密度为 $1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$）。

**解** (1) 一双溜冰鞋下有两把冰刀。冰所受压力为：

$$p = \frac{F}{S} = \frac{(60\text{kg})(9.8\text{m} \cdot \text{s}^{-2})}{2(7.62 \times 10^{-2}\text{m})(2.45 \times 10^{-5}\text{m})}$$

$$= 1.5748 \times 10^{8}\text{Pa}$$

(2) Clapeyron 方程式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{T \Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}}}$$

$$\Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}} = V_{\text{m}}(\text{l}) - V_{\text{m}}(\text{s}) = 0.018\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{1}{920\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}\right)$$

$$= -1.565 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{\Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$(1.5748 \times 10^{8}\text{Pa}) - (101325\text{Pa}) = \frac{6010\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-1.565 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}} \ln \frac{T}{273.16\text{K}}$$

$$T = 262.2\text{K}$$

**24.** 正己烷的沸点是 342.2K，假定它服从楚顿规则，试估计 298.2K 时正己烷的蒸气压。

**解** 楚顿规则：$\dfrac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{T_b} = C$，　$C = 88\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = C T_{\text{b}} = (88\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(342.2\text{K})$$

$$= 3.0 \times 10^{4}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{p_2}{101.325\text{kPa}}=\frac{3.0\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\left(\frac{1}{342.2\text{K}}-\frac{1}{298.2\text{K}}\right)$$

$$p_2=21.40\text{kPa}$$

**25.** 乙烯的蒸气压与温度的关系可写作

$$\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{1921}{T/\text{K}}+1.75\ln(T/\text{K})-1.928\times10^{-2}T/\text{K}+12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.45K 的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}$。

**解** $\dfrac{\text{d}\ln p}{\text{d}T}=\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT^2}$

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}=RT^2\frac{\text{d}\ln p}{\text{d}T}$$

$$=RT^2\left(\frac{1921}{T^2}\text{K}+\frac{1.75}{T}-1.928\times10^{-2}\text{K}^{-1}\right)$$

$$=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}[1921\text{K}+1.75(169.45\text{K})-1.928\times10^{-2}\text{K}^{-1}\times(169.45\text{K})^2]\times10^{-3}$$

$$=13.834\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**26.** 液态 As 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{5665}{T/\text{K}}+20.30$$

固态 As 的蒸气压(升华平衡)与温度的关系为

$$\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{15999}{T/\text{K}}+29.76$$

试求 As 的三相点(即气 - 固 - 液三相平衡的温度),并求此时的压力。

**解** 三相点处,气 - 固 - 液呈三相平衡共有一个蒸气压:

$$p_{\text{l}}=p_{\text{s}}$$

$$-\frac{5665}{T/\text{K}}+20.30=-\frac{15\,999}{T/\text{K}}+29.76$$

$$T=1092\text{K}$$

将 $T$ 代入任何一个方程即可求 $p$

$$\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{5665}{1092\text{K/K}}+20.30$$

$$p=3657\text{kPa}$$

**27.** 纯水的蒸气压在 298.2K 时为 3167.4Pa，试问水在 $p^\ominus$ 压力的空气中其蒸气压为若干？（空气在水中溶解的影响略去不计）。

**解** 外压与蒸气压的关系为：

$$\ln\frac{p_g}{p_g^*}=\frac{V_m(\text{l})}{RT}(p_e-p_g^*)$$

式中 $p_g^*$ 是没有惰性气体存在时液体的饱和蒸气压，$p_g$ 是在有惰性气体存在时当总压为 $p_e$ 时的饱和蒸气压。

$$\ln\frac{p_g}{3167.4\text{Pa}}=\frac{18\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})}\times(101325\text{Pa}-3167.4\text{Pa})$$

$$=7.127\times10^{-4}\text{Pa}$$

**28.** 苯在正常沸点 353K 下的 $\Delta_{vap}H_m^\ominus=30.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，今将 353K 及 $p^\ominus$ 下的 1mol $C_6H_6(l)$ 向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气（设为理想气体）。

(1) 请求算在此过程中苯吸收的热量 $Q$ 与作的功 $W$。

(2) 求苯的摩尔汽化熵 $\Delta_{vap}S_m^\ominus$ 及摩尔汽化自由能 $\Delta_{vap}G_m^\ominus$。

(3) 求环境的熵变 $\Delta S_{环}$。

(4) 应用有关原理，判断上述过程是否为不可逆过程？

(5) 298K 时苯的蒸气压为多大？

**解** 设计可逆过程如图 2-6：

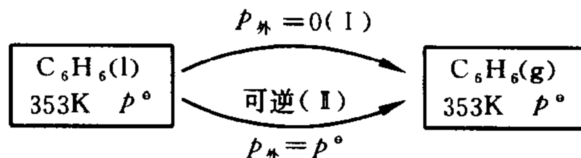



图 2-6

(1) $W = 0$

$$Q = \Delta U + W = \Delta U = Q_p(\text{Ⅱ}) - W(\text{Ⅱ})$$

$$= n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus} - p_{外}[V_{\text{m}}(\text{g}) - V_{\text{m}}(\text{l})]$$

$$\approx n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus} - p_{外}V_{\text{m}}(\text{g})$$

$$= n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus} - nRT$$

$$= (1\text{mol})(30770\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) - (1\text{mol})\times$$

$$(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(353\text{K})$$

$$= 27835\text{J}$$

(2) $$\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\ominus} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T} = \frac{30\,770\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{353\text{K}}$$

$$= 87.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus} - T\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\ominus} = 0$$

(3) $$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T} = -\frac{Q}{T} = -\frac{27\,835\text{J}}{353\text{K}}$$

$$= -78.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(4) $$\Delta S_{隔} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = n\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\ominus} + \Delta S_{环}$$

$$= (1\text{mol})(87.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-78.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= 8.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

故真空蒸发为不可逆过程。

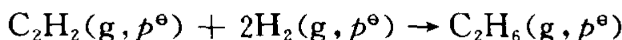
(5) Clausius-Clapeyron 方程

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{p_2}{101\,325\text{Pa}} = \frac{30\,770\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{353\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}}\right)$$

$$p_2 = 14633\text{Pa}$$

**29.** 计算下述催化加氢反应在 298K 时的熵变。



$$C_2H_2(\text{g}, p^{\ominus}) + 2H_2(\text{g}, p^{\ominus}) \rightarrow C_2H_6(\text{g}, p^{\ominus})$$

已知 $C_2H_2$(g)、$H_2$(g) 和 $C_2H_6$(g) 在 298K 时的标准摩尔熵分别为 200.8、130.6 和 229.5$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

**解** $\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus\{C_2H_6(g)\} - S_m^\ominus\{C_2H_2(g)\} - 2S_m^\ominus\{H_2(g)\}$

$= (229.5 - 220.8 - 2 \times 130.6)J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$= -232.5J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

**30.** 已知丙酮蒸气在 298.2K 时的标准摩尔熵值为 $S_m^\ominus = 294.9J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，求它在 1000K 时的标准摩尔熵值。在 273 ~ 1500K 范围内，其蒸气的 $C_{p,m}$ 与 $T$ 的关系式为

$$C_{p,m} = \{22.47 + 201.8 \times 10^{-3}(T/K) - 63.5 \times 10^{-6}T^2/K^2\}J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

**解** $\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$

$$S_m^\ominus(1000K) = S_m^\ominus(298.2K) + \int_{298.2K}^{1000K} \frac{1}{T}\{22.47 + 201.8 \times 10^{-3}T/K - 63.5 \times 10^{-6}T^2/K^2\}J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}dT$$

$$= (294.9J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) + (22.47J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \ln \frac{1000K}{298.2K} + (201.8 \times 10^{-3}J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times (1000K - 298.2K)K^{-1} - \frac{1}{2}(63.5 \times 10^{-6}J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times [(1000K)^2 - (298.2K)^2]K^{-2}$$

$$= (294.9 + 27.2 + 141.6 - 28.9)J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= 434.8J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

**31.** 在 288.2K、$p^\ominus$ 时，某酒窖中存有 10.0m$^3$ 的酒，其中含乙醇 96%（质量分数）。今欲加水调制为含乙醇 56% 的酒，问

(1) 应加多少体积的水？

(2) 能得到多少立方米的含醇 56% 的酒？

已知该条件下水的密度为 999.1kg · m$^{-3}$，水和乙醇的偏摩尔体积分别为

| 乙醇的质量分数 | $V_{H_2O,m}/(10^{-6}m^3\cdot mol^{-1})$ | $V_{乙醇,m}/(10^{-6}m^3\cdot mol^{-1})$ |
|---|---|---|
| 96% | 14.61 | 58.01 |
| 56% | 17.11 | 56.58 |

**解**　(1) 首先求算 $10.0m^3$ 的含乙醇 96% 的酒中水和乙醇的物质的量。

$$\frac{n_乙 M_乙}{n_乙 M_乙 + n_水 M_水} = 0.96$$

$$\frac{n_乙(46\times 10^{-3}kg\cdot mol^{-1})}{n_乙(46\times 10^{-3}kg\cdot mol^{-1}) + n_水(18\times 10^{-3}kg\cdot mol^{-1})} = 0.96 \qquad (1)$$

偏摩尔量的集合公式：

$$V = n_乙 V_{乙,m} + n_水 V_{水,m}$$

$$10.0m^3 = n_乙(58.01\times 10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}) + n_水(14.61\times 10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}) \qquad (2)$$

联立(1)(2) 两式解得

$$n_乙 = 1.679\times 10^5 mol$$

$$n_水 = 1.788\times 10^4 mol$$

稀释后，含乙醇 56% 的乙醇溶液的质量为

$$W = \frac{W_乙}{x\%} = \frac{n_乙 M_乙}{x\%}$$

$$= \frac{(1.679\times 10^5 mol)(46\times 10^{-3}kg\cdot mol^{-1})}{56\%}$$

$$= 1.379\times 10^4 kg$$

$$W_{H_2O} = W - W_乙$$

$$= 1.379\times 10^4 kg - (1.679\times 10^5 mol)\times(46\times 10^{-3}kg\cdot mol^{-1})$$

$$= 6.067\times 10^3 kg$$

需添加水的重量

$$W'_{H_2O} = 6.067 \times 10^3\text{kg} - (1.788 \times 10^4\text{mol}) \times (0.018\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 5.745 \times 10^3\text{kg}$$

$$V'_{H_2O} = \frac{W'_{H_2O}}{\rho} = \frac{5.745 \times 10^3\text{kg}}{999.1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}$$

$$= 5.75\text{m}^3$$

(2) 利用偏摩尔量集合公式

$$V = n_{乙} V_{乙,m} + n_{水} V_{水,m}$$

$$= (1.679 \times 10^5\text{mol})(56.58 \times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}) + \left(\frac{6.067 \times 10^3\text{kg}}{0.018\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)(17.11 \times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 15.3\text{m}^3$$

**32.** 试证明

(1) $\mu_B = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,U,n_C(C\neq B)}$

(2) $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)} = S_{B,m} - V_{B,m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$

**解** (1) $dU = TdS - pdV + \sum \mu_B dn_B$

当 $U$、$V$、$n_c(c \neq B)$ 固定时，上式为

$$0 = TdS + \sum \mu_B dn_B$$

$$\mu_B = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,U,n_C(C\neq B)}$$

(2) $S = S(T, V, n_B)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_B} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_B} dV + \sum\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)} dn_B$$

在 $T$、$p$、$n_c$ 恒定时，上式二边除以 $dn_B$：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = 0 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_B}\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C} = S_{B,m} \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_B} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_B} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = V_{B,m} \tag{4}$$

将(2)(3)(4)式代入(1)式得

$$S_{B,m} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_B} V_{B,m} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$$

则：$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = S_{B,m} - V_{B,m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_C}$

## 四　自 测 题

### （一）选择题

1. 理想气体与温度为 $T$ 的大热源接触作等温膨胀吸热 $Q$，所作的功是变到相同终态的最大功的 20%，则体系的熵变为 （　）

(a) $\frac{Q}{T}$　(b) 0　(c) $\frac{5Q}{T}$　(d) $-\frac{Q}{T}$

2. 体系经历一个不可逆循环后 （　）

(a) 体系的熵增加　(b) 体系吸热大于对外作功

(c) 环境的熵一定增加　(d) 环境内能减少

3. 室温下对一定量的纯物而言，当 $W_f = 0$ 时，$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ 值为 （　）

(a) $> 0$　(b) $< 0$

(c) $= 0$　(d) 无定值

4. $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_B}$

该式使用条件为 （　）

(a) 等温过程　　　　(b) 等熵过程

(c) 等温等熵过程　　　　(d) 任何热力学平衡体系

**5.** 某化学反应若在300K，$p^\ominus$下在试管中进行时放热$6\times10^4$J，若在相同条件下通过可逆电池进行反应，则吸热$6\times10^3$J，该化学反应的熵变$\Delta S_{体}$为　　(　　)

(a) $-200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　　　(b) $200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(c) $-20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　　　(d) $20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

**6.** 上题反应在试管中进行时其环境的熵变$\Delta S_{环}$为　　(　　)

(a) $200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　　　(b) $-200\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(c) $-180\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　　　(d) $180\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

**7.** 在题5中，该反应体系可能做的最大非膨胀功为　　(　　)

(a) $-66000$J　　　　(b) 66000J

(c) $-54000$J　　　　(d) 54000J

**8.** 在383K，$p^\ominus$下，1mol过热水蒸气凝聚成水，则体系、环境及总的熵变为　　(　　)

(a) $\Delta S_{syst}<0$　$\Delta S_{surr}<0$　$\Delta S_{univ}<0$

(b) $\Delta S_{syst}<0$　$\Delta S_{surr}>0$　$\Delta S_{univ}>0$

(c) $\Delta S_{syst}>0$　$\Delta S_{surr}>0$　$\Delta S_{univ}>0$

(d) $\Delta S_{syst}<0$　$\Delta S_{surr}>0$　$\Delta S_{univ}<0$

**9.** 1mol范氏气体的$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$应等于　　(　　)

(a) $\frac{R}{V_m-b}$　　　　(b) $\frac{R}{V_m}$

(c) 0　　　　(d) $-\frac{R}{V_m-b}$

**10.** 可逆机的效率最高，在其它条件相同的情况下假设由可逆机牵引火车，其速度将　　(　　)

(a) 最快　　(b) 最慢　　(c) 中等　　(d) 不确定

**11.** 水处于2-7图$A$点所指状态，则$C_p$与$C_V$的关系为　　(　　)

(a) $C_p > C_V$　　(b) $C_p < C_V$

(c) $C_p = C_V$　　(d) 无法比较

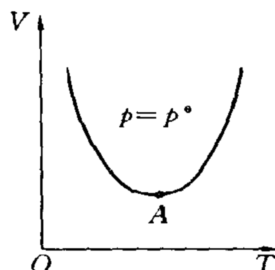



图 2-7

**12.** 在纯物的 $S$-$T$ 图中，通过某点可以分别作出等容线和等压线，其斜率分别为 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = x$ 和 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = y$，则在该点两曲线的斜率关系为　　(　　)

(a) $x < y$　　(b) $x = y$

(c) $x > y$　　(d) 无确定关系

**13.** 某单组分体系的 $V_m(l) > V_m(s)$，当压力升高时其熔点将　　(　　)

(a) 升高　　(b) 降低　　(c) 不变　　(d) 不确定

**14.** 热力学基本式 $dG = -SdT + Vdp$ 可适用下述哪一个过程？　　(　　)

(a) 298K、$p^\ominus$ 的水蒸发过程

(b) 理想气体真空膨胀

(c) 电解水制取氢

(d) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 未达平衡

**15.** 下列关系式中能适用于一切体系的是　　(　　)

(a) $dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$　　(b) $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$

(c) $dS = d_eS + d_iS$　　(d) $dS = dS_{syst} + dS_{surr}$

**16.** 某气体状态方程为 $p = f(V) \cdot T$，$f(V)$ 仅表示体积的函数．问在恒温下该气体的熵是随体积 $V$ 的增加而　　(　　)

(a) 增加　　(b) 下降　　(c) 不变　　(d) 不确定

**(二) 填充题**

**1.** 在恒熵、恒容、不做非膨胀功的封闭体系中，当热力学函数__________到达最__________值的状态为平衡状态。

**2.** 1mol 单原子理想气体从 $p_1V_1T_1$ 等容冷却到 $p_2V_1T_2$，则该过程

的 $\Delta U$ ____ 0，$\Delta S$ ____ 0，$W$ ____ 0（填 >，<，=）。

3. 298K 气相反应 $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$，该反应的 $\Delta G$ ____ $\Delta F$，$\Delta U$ ____ $\Delta H$（填 >，<，=）。

4. 实际气体节流膨胀 $\Delta S =$ ________。

5. 理想气体在 273K 及 $2 \times p^{\ominus}$ 下，分别按下列两种方式膨胀：(*a*) 恒温可逆；(*b*) 绝热可逆。试将上述两个过程中热力学变化量的大小用（+）、（−）、（0）表示，（×）表示无法判断，填入下表。

| 过　程 | $Q$ | $W$ | $\Delta U$ | $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $\Delta F$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (*a*) | | | | | | | |
| (*b*) | | | | | | | |

6. CO 晶体的标准摩尔残余熵 $S_m^{\ominus}$(残余) = ________。

7. 服从 $p(V_m - b) = RT$ 状态方程的实际气体经节流膨胀后温度将________。

8. 已知苯正常的沸点为 353K，把足够量的苯封闭在一个预先抽真空的小瓶内，当加热到 373K 时，估算瓶内压力约为________。

## （三）证明题

1. 已知均相纯物质的平衡稳定条件为 $(\partial p/\partial V)_T < 0$，请证明任一物质经绝热可逆膨胀后压力必然降低。

2. $n$mol 理想气体从状态 Ⅰ 膨胀到状态 Ⅱ，若热容比 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 可以认为常数，试证：

$$p_1V_1^{\gamma}e^{-S_1/C_V} = p_2V_2^{\gamma}e^{-S_2/C_V}$$

## （四）计算题

1. 一可逆机，在三个热源间工作，当热机从 $T_1$ 热源吸热 1200J 作功 200J 时，求

(*a*) 其它两个热源与热机交换的热量，指出热机是吸热还是放热；

(*b*) 各热源的熵变和总熵变。已知各热源 $T_1$、$T_2$、$T_3$ 的温度分别为 400K、300K、200K。

**2.** 取 273.2K，$3\times p^\ominus$ 的氧气 10 升，反抗恒外压 $p^\ominus$ 进行绝热不可逆膨胀，求该过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$、$\Delta F$，已知 $O_2$ 在 298K 时的规定熵为 205J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$。

**3.** 某实际气体的状态方程为 $pV = nRT + \alpha p + \beta p^2$，式中 $\alpha$、$\beta$ 为常数，在等温下将物质的量为 $n$ 的气体从 $p_1$ 压缩到 $p_2$，试计算该气体的 $\Delta F$ 和 $\Delta G$。

**4.** 在 308K 的 10 升密闭容器中盛有压力为 101.325kPa 的 $N_2$ 0.3957mol 和一个内盛 0.1mol 乙醚液体的薄玻球，现用振动运动击碎玻球，在等温下乙醚全部汽化，视气体为理想气体，试求该过程的熵变，并判断过程的方向性。已知 101.325kPa，308K 时乙醚的汽化热为 25.104kJ·mol$^{-1}$，乙醚的正常沸点为 308K。

**（五）附加题**

在 373K，101.325kPa 下有 10mol 的水和 1mol 的水汽处于气液两相平衡。将该平衡体系绝热可逆膨胀使终态温度达 353K，试求：终态时体系的压力和该过程中的功。

## 自测题答案

（一）1-*c*；2-*c*；3-*b*；4-*d*；5-*d*；6-*a*；7-*b*；8-*d*；9-*a*；10-*b*；11-*c*；12-*a*；13-*a*；14-*b*；15-*c*；16-*d*

（二）1-($U$，小)；2-($<$，$<$，$=$)；

3-($<$，$>$)；4-$\left(\int_{p_1}^{p_2} -\frac{V}{T}\mathrm{d}p\right)$；

5-

|  | $Q$ | $W$ | $\Delta U$ | $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $\Delta F$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (*a*) | + | + | 0 | 0 | + | − | − |
| (*b*) | 0 | + | − | − | 0 | × | × |

6-5.76J・$K^{-1}$・$mol^{-1}$

7-升高$\left(\text{提示：首先证明 } \mu_{J\text{-}T} = -\frac{b}{C_p} < 0\right)$

8-178.1kPa(提示：用 Trouton's Rule)

(四) 1-(*a*) $Q_2 = -1200J$, $Q_3 = 200J$

(*b*) $\Delta S_1 = 3J \cdot K^{-1}$ $\Delta S_2 = -4J \cdot K^{-1}$

$\Delta S_3 = 1J \cdot K^{-1}$ $\Delta S_{总} = 0$

2-$Q = 0$;$\Delta U = -1448J$;$\Delta H = -2028J$;

$\Delta S = 4J \cdot K^{-1}$;$\Delta G = 10550J$;$\Delta F = 11130J$

3-$\Delta F = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} - \frac{\beta}{2}(p_2^2 - p_1^2)$

$\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1) + \frac{\beta}{2}(p_2^2 - p_1^2)$

4-$\Delta_{sys}S = 9.292J \cdot K^{-1}$;$\Delta_{sro}S = -7.32J \cdot K^{-1}$

$\Delta_{vso}S = 1.97J \cdot K^{-1}$

(五) 附加题：$p = 47.86kPa$;$W = 3404J$

# 第三章　统计热力学基础

## 一　基本公式和内容提要

玻兹曼公式：$S = k\ln\Omega$　(3-1)

一种分布的微观状态数：

定位体系：$t_i = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$　(3-2)

非定位体系：$t_i = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$　(3-3)

玻兹曼分布：

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \tag{3-4}$$

在 A、B 两个能级上粒子数之比

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{g_A e^{-\epsilon_A/kT}}{g_B e^{-\epsilon_B/kT}} \tag{3-5}$$

玻色-爱因斯坦统计：

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha-\beta\epsilon_i} - 1} \tag{3-6}$$

弗米-狄拉克统计：

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha-\beta\epsilon_i} + 1} \tag{3-7}$$

分子配分函数定义：

$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$　—$\epsilon_i$ 为能级能量　(3-8-1)

$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$　—$\epsilon_i$ 为量子态能量　(3-8-2)

分子配分函数的分离：

$$q = q^{n}q^{e}q^{t}q^{r}q^{v} \tag{3-9}$$

能级能量公式：

平动：$\varepsilon_t = \dfrac{h^2}{8m}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2} + \dfrac{n_y^2}{b^2} + \dfrac{n_z^2}{c^2}\right)$ (3-10)

转动：$\varepsilon_r = J(J+1)\dfrac{h^2}{8\pi^2 I}$ (3-11)

振动：$\varepsilon_v = \left(v + \dfrac{1}{2}\right)h\nu$ (3-12)

分子配分函数表达式

平动：当所有的平动能级几乎都可被分子到达时

一维：$q^t = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2}\mathrm{L}$ (3-13-1)

二维：$q^t = \dfrac{2\pi mkT}{h^2}\mathrm{A}$ (3-13-2)

三维：$q^t = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{V}$ (3-13-3)

转动：线型$q^r = \dfrac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \dfrac{T}{\sigma\Theta^r}$ (3-14-1)

$\Theta^r = \dfrac{h^2}{8\pi^2 Ik}$　$\Theta^r$ 为转动特征温度 (3-14-2)

非线型 $q^r = \dfrac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_xI_yI_z)^{1/2}$ (3-15)

振动：

双原子分子$q^v = \dfrac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \dfrac{e^{-\Theta^v/2T}}{1 - e^{-\Theta^v/T}}$ (3-16-1)

$\Theta^v = \dfrac{h\nu}{k}$　$\Theta^v$ 为振动特征温度 (3-16-2)

多原子线型　$q^v = \prod\limits_{i=1}^{3n-5}\dfrac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$ (3-17)

多原子非线型　$q^v = \prod\limits_{i=1}^{3n-6}\dfrac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$ (3-18)

电子运动：

$q^e = (2j+1)e^{-\epsilon_0^e/kT}$ (3-19)

原子核运动：

$$q^{n} = (2S_{n} + 1)e^{-\epsilon_0^{n}/kT} \tag{3-20}$$

热力学函数表达式：

$$F = -kT\ln q^{N}(\text{定位}) \tag{3-21}$$

$$F = -kT\ln \frac{q^{N}}{N!}(\text{非定位}) \tag{3-21'}$$

$$S = k\ln q^{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}(\text{定位}) \tag{3-22}$$

$$S = k\ln \frac{q^{N}}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}(\text{非定位}) \tag{3-22'}$$

$$G = -kT\ln q^{N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}(\text{定位}) \tag{3-23}$$

$$G = -kT\ln \frac{q^{N}}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}(\text{非定位}) \tag{3-23'}$$

$$U = NkT^{2}\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{3-24}$$

$$H = NkT^{2}\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{3-25}$$

$$P = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{3-26}$$

$$C_{V} = \frac{\partial}{\partial T}\left[NkT^{2}\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right]_{V} \tag{3-27}$$

**基本概念**

统计体系的分类：按统计单位（粒子）是否可以分辨，可分为定位体系（粒子可分辨，如晶体）和非定位体系（粒子不可分辨，如气体）。按统计单位（粒子）之间是否有作用力，可分为独立子体系（如理想气体）和非独立子体系（如实际气体，液体等）。

微观状态和宏观状态：体系的宏观状态由体系宏观性质来描述。体系微观状态是指某一瞬间的状态，在经典力学中体系的微观状态用相空间来描述，在量子力学中用波函数 $\psi$ 来描述。相应于某一宏观状态的微观状态数（$\Omega$）是个很大的数目。若知体系的 $\Omega$ 值，

利用(3-1)式可计算体系的熵。

分布(构型、布居):本章是指 $N$ 个粒子在许可能级上的一种分配。每一种分布的微观状态数可用(3-2)、(3-3)式计算。微观状态数最多的分布称最概然分布。可以证明,当 $N$(粒子数)很大时,最概然分布的微观状态数($t_m$)几乎等于体系总的微观状态数($\Omega$)。

热力学概率和数学概率:体系的微观状态数又称热力学概率,它可以是很大的数目。数学概率($P$)的原始定义是以事件发生的等可能性为基础的,某种分布出现的数学概率为:

$$P = \frac{\text{某种分布的热力学概率}}{\text{体系总的热力学概率}}$$

且有 $0 \leqslant P \leqslant 1$

统计热力学的基本假定:在 $U$、$V$、$N$ 一定的体系中,每一种微观状态出现的概率相等(等概率原理)。体系的宏观量是相应微观量的统计平均值,如 $\overline{A}$ 表示某一宏观量,则

$$\overline{A} = \sum_i P_i A_i$$

$P_i$ 是体系第 $i$ 个微态出现的概率,$A_i$ 是相应物理量在第 $i$ 个微态中的取值。

**玻兹曼分布**

玻兹曼分布是自然界最重要的规律之一,其形式如式(3-4)。玻兹曼分布是微观状态数最多的一种分布(由求极大值得到)。根据等概率原理,因此是最概然分布。正如摘取最大项原理所说明,在 $N$ 很大时,该分布的微态数几乎可以代表体系的全部微态数。故玻兹曼分布即为宏观平衡分布。

**分子配分函数 $q$**

$q$ 的定义为(3-8)式,其物理意义为:一个粒子的有效状态和。$q$ 无量纲。当体系一定时 $q$ 有定值($q$ 是状态函数)。公式(3-9)称为配分函数的分离,这是配分函数的重要性质。在利用粒子的微观性

质计算 $q$ 时应注意:(1) 能级能量的计算(式 3-10 ～ 3-12),(2) 能级简并度 $g$ 的计算,(3) 加和号的运算。

利用配分函数 $q$ 可直接计算体系的宏观性质，公式(3-21) ～(3-27)。从这些公式中可看出,由热力学第一定律引出的函数 $U$、$H$、$C_V$ 在定位和非定位体系中表达式一致。而由热力学第二定律引出的函数 $S,F,G$ 在两者中表达不一致,但两者仅相差一些常数项。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 在两个不同的盒子中,每盒均放置 4 个球,现有 4 个红球和 4 个白球可供选择,问有多少种放法?
2. 有 50 个定域的全同分子,其总能量为 $5E$,可分布在 $0,E,2E,3E,4E,5E$ 能级上,求:

   (1) 所有可能分布的微态数 $\Omega_{总}$ 为多少?

   (2) 最概然分布为多少?
3. 双原子分子 $H_2$、$HD$、$D_2$ 的转动惯量之比 $I_{H_2}:I_{HD}:I_{D}$ 为多少?
4. 确定下列分子的对称数 $\sigma$:(1) $CH_3Cl$,(2) $CH_2Cl_2$,(3) $SF_6$,(4) $C_6H_6$(苯),(5) $C_6H_5CH_3$(甲苯),(6) 顺丁二烯,(7) 反丁二烯。
5. 混合晶体是晶格点阵中随机放置 $N_A$ 个 $A$ 分子和 $N_B$ 个 $B$ 分子组成。

   (1) 证明分子能占据格点的花样数为 $W=\dfrac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$,若 $N_A=N_B=\dfrac{N}{2}$,利用 Stirling 公式证明 $W=2^N$。

   (2) 若 $N_A=N_B=2$,利用上式计算的 $W=2^4=16$ 种,但实际上只能排出 6 种花样。何者正确?为什么?
6. 请定性说明下列各种气体 $C_{V,m}$ 值随温度的变化规律:

| $T$/K | 298 | 800 | 2000 |
|---|---|---|---|
| $C_{V,m}(He)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 12.48 | 12.48 | 12.48 |
| $C_{V,m}(N_2)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 20.81 | 23.12 | 27.68 |
| $C_{V,m}(Cl_2)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 25.53 | 28.89 | 29.99 |
| $C_{V,m}(CO_2)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 28.81 | 43.11 | 52.02 |

7. $CO_2$ 的 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.15$，$CO_2$ 是否为线型分子？（设 $CO_2$ 为理想气体，平动、转动、振动服从能量均分原理）

8. 四种分子有关参数如下：

| 分　　子 | $M_r$ | $\Theta^r$/K | $\Theta^v$/K |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 2 | 87.5 | 5976 |
| HBr | 81 | 12.2 | 3682 |
| $N_2$ | 28 | 2.89 | 3353 |
| $Cl_2$ | 71 | 0.35 | 801 |

在同温同压下，哪种气体的 $S^t_m$ 最大？哪种气体的 $S^r_m$ 最大？哪种分子的振动频率最小？

9. CO 和 $N_2$ 分子的质量 $m$ 相同，$\Theta^v \gg 298K$，电子均处于非简并的最低能级。两种分子的转动惯量相同。但两种分子的理想气体在 298K、$p^\ominus$ 时的摩尔统计熵不同，原因何在？哪个熵较大？

10. 理想气体 X 分子包括 $n$ 个原子，已知：(1) X 在低温时和 $N_2$ 有相同的 $C_{p,m}$。(2) 在高温时 X 的 $C_{p,m}$ 比 $N_2$ 的 $C_{p,m}$ 高 $25.10J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，请说明 X 分子的结构。（设高温时振动服从能量均分原理，低温时振动不激发）

11. 对一维振动子，振动能 $E_v \geq E_j$ 的粒子数所占的百分数为多少？（$j$ 为振动量子数）

**思考题选解**

**1.** 3∶4∶6(提示：$H_2$、HD、$D_2$ 之间的差别在于中子数不同，核外电子云相同，原子间键合力相似，所以核间距 $r$ 可视为相同)

**2.** $\Omega = \dfrac{[n+(g-1)]!}{n!(g-1)!} = \dfrac{[4+(2-1)]!}{4!(2-1)!} = 5$

**3.** $\Omega_{总} = \dfrac{(49+5)!}{49!5!} = 3162510$

最概然分布： $C_{50}^{5}/\Omega_{总} = 0.67$

**4.** (1)-3，(2)-1，(3)-12，(4)-12，(5)-2，(6)-2，(7)-1

**5.** (2)6 种正确，Stirling 公式只能用于 $N \gg 1$ 时。

**7.** $CO_2$ 为线型分子。

**8.** HBr 的 $S_m^t$ 最大，$Cl_2$ 的 $S_m^r$ 最大，$Cl_2$ 的 $\nu$ 最小。

**9.** 两种分子的对称数不同，CO 的熵大。

**10.** X 为三原子线型分子。

**11.** $\dfrac{N_{\nu \geq j}}{N} = e^{-jh\nu/kT}$

**例题**

**例 1** 证明定域独立子体系的玻尔兹曼分布的微观状态数 $\Omega$ 与粒子配分函数 $q$ 的关系为

$$\Omega = q^N e^{U/kT}$$

式中 $q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$，$U = \sum_i n_i \epsilon_i$，$N = \sum_i n_i$

**解** 能级有简并度的定域子体系所有可能的分配方式为

$$\Omega(U,V,N) = N! \sum_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

采用最概然分配，令

$$\ln\Omega \approx \ln t_m = \ln N! \sum_i \frac{g_i^{N_i^*}}{N_i^*!}$$

用 Stirling 公式展开 $\ln N! = N\ln N - N$，上式为：

$$\begin{aligned}\ln\Omega &= N\ln N - N + \sum N_i^* \ln g_i - \sum N_i^* \ln N_i^* + \sum N_i^* \\ &= N\ln N + \sum N_i^* \ln g_i - \sum N_i^* \ln N_i^* \end{aligned} \quad (1)$$

依据玻兹曼最概然分布公式

$$N_i^* = N\frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} = N\frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$$

$$\ln N_i^* = \ln N - \ln q + \ln g_i - \frac{\epsilon_i}{kT} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得：

$$\ln\Omega = N\ln N + \sum N_i^* \ln g_i - \sum N_i^* \ln N + \sum N_i^* \ln q - \sum N_i^* \ln g_i + \frac{\sum N_i^* \epsilon_i}{kT}$$

$$= \sum N_i^* \ln q + \frac{\sum N_i^* \epsilon_i}{kT}$$

$$= \ln q^N + \frac{U}{kT} = \ln q^N e^{U/kT}$$

$$\Omega = q^N e^{U/kT}$$

**例 2** (1) 计算运动于 $1\text{m}^3$ 盒子的 $O_2$ 分子 $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1$ 量子态的平动能。(2) 计算 $O_2$ 分子 $J = 1$ 转动量子态的转动能。已知 $O_2$ 分子的核间距 $r = 1.2074 \times 10^{-10}\text{m}$。(3) 计算 $O_2$ 分子 $v = 0$ 振动量子态的振动能量。已知 $O_2$ 分子的 $\tilde{\nu} = 1\,580.246 \times 10^3\text{m}^{-1}$。

**解** (1) $\epsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2 \times 3}{8 \times (5.31 \times 10^{-26}\text{kg}) \times (1\text{m}^3)^{2/3}}$$

$$= 3.1 \times 10^{-42}\text{J}$$

(2) $\epsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$

$$= 1 \times 2 \times \frac{(6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}{8 \times (3.14)^2(1.33 \times 10^{-26}\text{kg})(121 \times 10^{-12}\text{m})^2}$$

$$= 5.72 \times 10^{-23}\text{J}$$

(3) $\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}$

$$= \frac{1}{2}(6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}) \times$$

$$(3 \times 10^{8}\text{m} \cdot \text{s}^{-1})(1\,580\,246\text{m}^{-1})$$

$$= 1.57 \times 10^{-19}\text{J}$$

以上计算可见，$\in_t < \in_r < \in_v$，或者说平动的能级间隔 < 转动能级间隔 < 振动能级间隔。在室温 $T = 300\text{K}$ 时，$kT = 4 \times 10^{-21}\text{J}$。平动、转动能级间隔同 $kT$ 相比很小，因此室温时平动、转动能可看作连续的（称经典自由度），在求算配分函数时加和号变为积分号。振动能级间隔比 $kT$ 大，此时振动能量不能看作连续的（称激发自由度）。一般电子运动能级间隔和核运动能级间隔比 $kT$ 大得多，此时电子和原子核基本上处于基态（称未激发自由度）。凡经典自由度，服从能量均分原理，凡未激发自由度对热力学函数 $C_V$ 无贡献。

**例 3** $Cl_2$ 第一激发态能量等于 $kT$ 时，第一激发态对配分函数的贡献变得很重要。请分别计算转动和振动运动在此时的温度。已知：$Cl_2$ 的核间距为 $1.988 \times 10^{-10}\text{m}$，$\Theta^v = 801.3\text{K}$。

**解**
$$\in_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$= J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} = kT$$

$$T = \frac{2h^2}{8\pi^2 \mu r^2 k} = 2 \times (6.6 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s})^2 \div$$

$$\left[8(3.14)^2\left(\frac{35 \times 10^{-3}}{2}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}\right) \times \frac{(1.988 \times 10^{-10}\text{m})^2}{(6.023 \times 10^{23}\text{mol}^{-1})}(1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1})\right]$$

$$= 0.7\text{K}$$

$$\in_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{3}{2}h\nu = kT$$

$$T = \frac{3}{2}\frac{h\nu}{k} = \frac{3}{2}\Theta^v = 1202\text{K}$$

此题说明，对转动运动在 0.7K 时第一激发态对配分函数已变得很重要(即第一激发态不能忽略)，而对振动运动在 1202K 时第一激发态才变得不能忽略。其根本原因还在于振动运动有较大的能级间隔，只有在较高温度时，粒子才能激发至第一激发态。

**例 4**　将 $N_2$ 在电弧中加热，从光谱中观察到$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = 0.26$，式中 $v$ 为振动量子数。已知 $N_2$ 的振动频率 $\nu = 6.99 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$。(1) 计算此时的温度。(2) 计算振动能量在总能量中所占的百分数。

**解**　(1) 根据玻兹曼分布

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \frac{\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

$$= \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = 0.26$$

$$T = 2490\text{K}$$

(2) 因为平动、转动为经典自由度，服从能量均分原理，故 $U_t = \frac{3}{2}RT, U_r = RT$。

$$U_v = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= RT^2\left\{\frac{\partial \ln\left[\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}\right]}{\partial T}\right\}_{V,N}$$

$$= R\frac{h\nu}{k}\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} + \frac{1}{2}R\frac{h\nu}{k}$$

$$= (2857\text{K})R$$

$$\frac{U_v}{U_t + U_r + U_v}$$

$$=\frac{(2857\mathrm{K})R}{\frac{3}{2}(2490\mathrm{K})R+(2490\mathrm{K})R+(2857\mathrm{K})R}\times 100\%$$

$$=31.5\%$$

振动是非简并的，$g=1$。在各能级上粒子数之比，

$$N_{v=0}:N_{v=1}:N_{v=2}\cdots\cdots=\left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^0:\left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^1:\left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^2\cdots\cdots$$

若温度升高，高能级上的粒子数相对增加。该题提供一种温度的测量方法：只要从光谱中测得能级上粒子数之比，就能测得温度。

**例 5** 证明对双原子分子，在 $p^\ominus$ 时：

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{t}}=R\left(\frac{3}{2}\ln M+\frac{5}{2}\ln T-1.165\right)$$

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{r}}=R\left(\ln\frac{IT}{\sigma}+105.54\right)$$

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{v}}=R\left[\frac{n}{e^n-1}-\ln(1-e^{-n})\right]，其中\ n=\frac{h\nu}{kT}$$

$$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}=R\ln(2j+1)$$

**解** $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{t}}=k\ln\frac{q_{\mathrm{t}}^N}{N!}+NkT\left(\frac{\partial\ln q^{\mathrm{t}}}{\partial T}\right)_{V,N}$

$$=R\ln\frac{q^{\mathrm{t}}}{L}+R+RT\left(\frac{\partial\ln q^{\mathrm{t}}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$=R\left[\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3L}+1+\frac{3}{2}\right]$$

$$=R\left\{\ln\frac{\left[2\times 3.14\frac{M\times 10^{-3}}{(6.023\times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1})}\right]^{3/2}}{(6.63\times 10^{-34}\mathrm{J\cdot s})^3}\times\frac{[(1.38\times 10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}})T]^{3/2}}{6.023\times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}}\times\frac{(8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})T}{1.01\times 10^5\mathrm{Pa}}+\frac{5}{2}\right\}$$

$$= R\left(\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - 1.165\right)$$

$$S_m^r = R\ln q^r + RT\left(\frac{\partial \ln q^r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1\right) = R\Big[\ln\frac{IT}{\sigma} +$$

$$\ln\frac{8\times(3.14)^2\times(1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}})}{(6.63\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s})^2} + 1\Big]$$

$$= R\left[\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right]$$

$$S_m^v = R\ln q^v + RT\left(\frac{\partial \ln q^v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln\frac{1}{1-e^{-n}} + RT\left(\frac{\partial \ln\frac{1}{1-e^{-n}}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\left[\frac{n}{e^n - 1} - \ln(1-e^{-n})\right]$$

$$S_m^e = R\ln q^e + RT\left(\frac{\partial \ln q^e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + RT\frac{g_0 e^{\ \epsilon_0/kT}\times\frac{\epsilon_0}{kT^2}}{g_0 e^{-\epsilon_0/kT}}$$

$$= R\ln g_0 = R\ln(2j+1)$$

熵的计算在统计热力学中占有重要地位，由此题 4 个公式分别计算的 $S_m^t$、$S_m^r$、$S_m^v$、$S_m^e$ 相加，即为 1mol 物质的标准光谱熵。由于规定 0K 时，$S_0 = 0$，因此规定熵也可以从量热实验中获得，称量热熵，两者可以比较。

**例 6** CO 分子，$r = 1.1281\times10^{\ 10}\mathrm{m}$，$\tilde{\nu} = 2169.52\times10^3\mathrm{m^{-1}}$，$M = 28\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$g_0^e = 1$，求 CO 在 298K 时的标准摩尔熵。并同量热熵比较，已知量热熵 $S_m^\ominus$(量热) $= 193.4\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

**解** $S_m^t = R\left(\frac{3}{2}\ln 28 + \frac{5}{2}\ln 298 - 1.165\right)$

$$= 150.28 \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$I = \mu r^2 = 1.449 \times 10^{-46} \mathrm{kg \cdot m^2}$$

$$S_m^r = R(\ln 1.449 \times 10^{-46} \times 298 + 105.54)$$

$$= 47.12 \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = 10.49$$

$$S_m^v = R\left[\frac{10.49}{e^{10.49} - 1} - \ln(1 - e^{-10.49})\right]$$

$$= 0.0024 \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^e = 0$$

$$S_m^\ominus(\text{光谱}) = 197.40 \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

同量热熵比较，两者差为 $4\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。这是由于CO在0K时有两种不同的取向，由此引起的熵 $S_m = R\ln 2 = 5.76\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，这部分熵称残余熵，在量热实验中无法测得，因此 $S_m^\ominus$(量热)比 $S_m^\ominus$(光谱) 偏低。

**例 7** HCN 气体的转动光谱呈现在远红外区，其中一部分如下：2.96，5.92，8.87，11.83$\mathrm{cm^{-1}}$。

(1) 试求 300K 时该分子的转动配分函数。

(2) 试求转动运动对摩尔恒容热容的贡献是多少？

**解** (1) 转动配分函数公式：

$$q^r = 8\pi^2 IkT/\sigma h^2 \tag{1}$$

HCN 的 $\sigma = 1$，公式中 $\pi$、$k$、$h$ 和温度 $T$ 均已知。关键在于如何利用已知条件获得转动惯量 $I$。

转动能级的能量公式为：

$$\in^r = J(J+1)h^2/8\pi^2 I$$

转动光谱跃迁条件为 $\Delta J = \pm 1$，跃迁时吸收光的波数为：

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta \in^r}{hc} = \frac{\in^r(J+1) - \in^r(J)}{hc}$$

$$= \frac{1}{hc}[(J+1)(J+2) - J(J+1)]\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$= 2(J+1)\frac{h}{8\pi^2 Ic} = 2(J+1)B$$

$$\left\{B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad \text{称为转动常数，它表征了分子的特性}\right\}$$

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1 = 2B\{[(J+1)+1] - (J+1)\}$$

$$= 2B = \frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

$$I = \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\tilde{\nu}} \tag{2}$$

根据题意条件，$\Delta\tilde{\nu}$ 取平均值：

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{3}(\Delta\tilde{\nu}_1 + \Delta\tilde{\nu}_2 + \Delta\tilde{\nu}_3)$$

$$= \frac{1}{3}[(5.92 - 2.96) + (8.87 - 5.92) + (11.83 - 8.87)]\text{cm}^{-1}$$

$$= 2.96\text{cm}^{-1} = 296\text{m}^{-1}$$

将(2)式代入(1)式得

$$q^{r} = \frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2} \times \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\tilde{\nu}} = \frac{2kT}{hc\Delta\tilde{\nu}}$$

$$= \frac{2(1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1})(300\text{K})}{(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})(3\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})(296\text{m}^{-1})}$$

$$= 140.7$$

(2) 配分函数时内能的贡献为

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

对于 1mol 物质 $N = N_A$，$Nk = R$。转动配分函数 $q^{r} = 8\pi^2 IkT/\sigma h^2$ 代入上式后，得：

$$U_m = RT^2\left[\frac{\partial \ln(8\pi^2 IkT/\sigma h^2)}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$= RT^2 \frac{1}{T} = RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = R$$

## 三 习题解答

1. 设有一个体系，由三个定位的单维简谐振子所组成，体系能量为$\frac{11}{2}h\nu$，这三个振子在三个固定的位置上振动，试求体系全部的微观状态数。

**解** 对振动 $\in^v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$，在总能量 $\in^v = \frac{11}{2}h\nu$ 时，三个单维振子可能有以下四种分布方式：

(1) $n_1 = 0,\ n_2 = 2,\ n_3 = 2$

$$\in_1^v = \frac{1}{2}h\nu,\ \in_2^v = \frac{5}{2}h\nu,\ \in_3^v = \frac{5}{2}h\nu$$

$$t_1 = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

(2) $n_1 = 0,\ n_2 = 1,\ n_3 = 3$

$$\in_1^v = \frac{1}{2}h\nu,\ \in_2^v = \frac{3}{2}h\nu,\ \in_3^v = \frac{7}{2}h\nu$$

$$t_2 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

(3) $n_1 = 0,\ n_2 = 0,\ n_3 = 4$

$$\in_1^v = \frac{1}{2}h\nu,\ \in_2^v = \frac{1}{2}h\nu,\ \in_3^v = \frac{9}{2}h\nu$$

$$t_3 = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

(4) $n_1 = 1,\ n_2 = 1,\ n_3 = 2$

$$\in_1^v = \frac{3}{2}h\nu,\ \in_2^v = \frac{3}{2}h\nu,\ \in_3^v = \frac{5}{2}h\nu$$

$$t_4 = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

$$t = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 = 15$$

**2.** 当热力学体系的熵函数$S$增加0.418J·K$^{-1}$时，则体系的微观状态数增加多少？用$\dfrac{\Delta\Omega}{\Omega_1}$表示。

**解** $S_1 = k\ln\Omega_1$；$S_2 = k\ln\Omega_2$

$$S_2 - S_1 = k\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$$\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{S_2 - S_1}{k} = \frac{(0.418\text{J}\cdot\text{K}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1})}$$

$$= 3.03\times10^{22}$$

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega_1} \approx \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{3\times10^{22}}$$

**3.** 对于双原子分子，证明：

$$U_r = NkT$$

$$U_v = NkT$$

设基态振动能为零，$e^x \approx 1 + x$。

**解** $q^r = \dfrac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$

$$U_r = NkT^2\left(\frac{\partial\ln q^r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= NkT^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)\right]_{V,N}$$

$$= NkT$$

$$q^v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\dfrac{h\nu}{kT}\right)}$$

（取基态振动能级能量为零）

$$U_v = NkT^2\left(\frac{\partial\ln q^v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= NkT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\frac{1}{1 - \exp\left(-\dfrac{h\nu}{kT}\right)}\right]\right\}_{V,N}$$

$$= \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

当温度很高时$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$，则

$$e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

$$U_v = NkT$$

**4.** 设有一极大数目的三维平动子组成的粒子体系，运动于边长为 $a$ 的立方容器内，体系的体积、粒子质量和温度有如下关系：$\frac{h^2}{8ma^2} = 0.10kT$，求处于能级 $\epsilon_1 = \frac{9h^2}{4ma^2}$ 和 $\epsilon_2 = \frac{27h^2}{8ma^2}$ 上粒子数目的比值是多少？

**解**　由玻兹曼分布得

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\epsilon_2/kT}}$$

$$\epsilon_1 = \frac{18h^2}{8ma^2} = 1.8kT$$

$$g_1 = 3 \quad (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 18)$$

$$\epsilon_2 = \frac{27h^2}{8ma^2} = 2.7kT$$

$$g_2 = 4 \quad (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 27)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3e^{-1.8}}{4e^{-2.7}} = \frac{3}{4}e^{0.9} = 1.84$$

**5.** 将 $N_2$ 气在电弧中加热，从光谱中观察到处于第一激发振动态的相对分子数$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = 0.26$，式中 $v$ 为振动量子数，$N_{v=0}$ 为基态占有的分子数，$N_{v=1}$ 为第一激发振动态占有的分子数，已知 $N_2$ 的振动频率 $\nu = 6.99 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$。

(1) 计算气体温度。

(2) 计算振动能量在总能量（包括平动、转动和振动）中所占的百分数。

**解**　见例 4。

**6.** 设某理想气体 A，其分子的最低能级是非简并的，取分子的基态作为能量零点，相邻能级的能量为 $\epsilon$，其简并度为 2，忽略

更高能级。

(1) 写出 A 分子的总配分函数的表示式。

(2) 设 $\epsilon = kT$，求出相邻两能级上最概然分子数之比 $n_1/n_0$ 的值。

(3) 设 $\epsilon = kT$，试计算 1mol 该气体的平均能量为多少？(设 $T = 298.15\text{K}$)

解 (1) $q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$

$$= g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT}$$

$$= 1 + 2e^{-\epsilon/kT}$$

(2) $\dfrac{n_1}{n_0} = 2e^{-\epsilon/kT} = 2e^{-1} = 0.735$

(3) $U = RT^2\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} = RT^2 \dfrac{2e^{-\epsilon/kT}}{1 + 2e^{-\epsilon/kT}} \dfrac{\epsilon}{kT^2}$

$$= RT \frac{2e^{-1}}{1 + 2e^{-1}} = \frac{0.735}{1 + 0.735} RT$$

$$= 0.424RT = 1051\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. (1) 某单原子理想气体的配分函数 $q$ 具有下列型式 $q = Vf(T)$，试导出理想气体的状态方程。

(2) 若该单原子理想气体的配分函数具体型式为 $q = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$，试导出压力 $p$ 和内能 $U$ 的表示式，以及理想气体的状态方程式。

解 (1) $p = NkT\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$

$$= NkT \frac{1}{Vf(T)} \cdot f(T) = \frac{NkT}{V}$$

对 1mol 气体 $pV_m = RT$

(2) $p = NkT\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$

$$= NkT\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{NkT}{V}$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$= NkT^2\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{1}{V}\cdot\frac{3}{2}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}VT^{1/2}$$

$$= \frac{3}{2}NkT$$

**8.** 某气体的第一电子激发态比基态能量高 400kJ · mol$^{-1}$，试计算：

(1) 在 300K 时，第一激发态分子所占的分数。

(2) 若要使激发态的分子数占 10%，则需多少温度？

**解** (1) $\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\in_1/RT}}{e^{-\in_0/RT} + e^{-\in_1/RT}}$

$$= \frac{e^{(-400\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})/RT}}{1 + e^{(-400\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})/RT}}$$

$$= 2.2 \times 10^{-70}$$

(2) $\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\frac{(400\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})T}}}{1 + e^{-\frac{(400\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})T}}} = 0.1$

$$e^{-\frac{(48\ 111\text{K})}{T}} = 0.11$$

$$T = 2.2 \times 10^4\text{K}$$

**9.** 零族元素氩(Ar) 可看作理想气体，相对分子质量为 40，取分子的基态(设其简并度为 1) 作为能量零点，第一激发态(设其简并度为 2) 与基态的能量差为 $\in$，忽略其它高能级。

(1) 写出氩分子的总的配分函数表示式。

(2) 设 $\in = 5kT$，求在第一激发态上最可几分布的分子数占总分子数的百分数。

(3) 计算 1mol Ar 气在标准状态下的统计熵值。设 Ar 的核和电子的简并度均等于 1。

**解** (1) $q = \sum_i g_i e^{-\in_i/kT}$

$$= g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT}$$
$$= 1 + 2e^{-\epsilon/kT}$$

(2) $\dfrac{N_1}{N} = \dfrac{g_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{q} = \dfrac{2e^{-\epsilon/kT}}{1+2e^{-\epsilon/kT}}$

$$= \frac{2e^{-5}}{1+2e^{-5}} = 0.0133 \text{ 即 } 1.33\%$$

(3) $S_m^{\ominus} = S_m^t = R\left(\dfrac{3}{2}\ln M + \dfrac{5}{2}\ln T - 1.165\right)$

$$= (8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(5.533 + 14.24 - 1.165)$$
$$= 154.7\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

***10.** Na 原子气体(设为理想气体)凝聚成一表面膜。

(1) 若 Na 原子在膜内可自由运动(即二维平动),试写出此凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式。

(2) 若 Na 原子在膜内不动,其凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式又将如何?

**解** (1) Na(三维)→ Na(二维)

三维平动配分函数 $q_3^t = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$

二维平动配分函数 $q_2^t = \dfrac{2\pi mkT}{h^2} \cdot A$

三维平动熵:

$$S_{m,3}^t = R\left[\ln\frac{q_3^t}{L} + \frac{5}{2}\right]$$

二维平动熵:

$$S_{m,2}^t = R\left[\ln\frac{q_2^t}{L} + 2\right]$$

$$\Delta S = S_{m,2}^t - S_{m,3}^t = R\left[\ln\frac{q_2^t}{q_3^t} - \frac{1}{2}\right]$$

$$= R\left[-\ln\frac{\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V}{\dfrac{2\pi mkT}{h^2}A} - \frac{1}{2}\right]$$

$$= -R\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{V}{A}+\frac{1}{2}\right]$$

(2) 若 Na 原子在膜内不动，则平动熵为零

$$\Delta S = 0 - S_{m,3}^{t}$$

$$= -R\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V - \ln L + \frac{5}{2}\right]$$

**11.** 某物 X 是理想气体，每个分子中含有 $n$ 个原子。在 273.2K 时，X(g) 与 $N_2$(g) 的 $C_{p,m}$ 值相同，在这个温度下振动的贡献可以忽略。当升高温度后，X(g) 的 $C_{p,m}$ 值比 $N_2$(g) 的 $C_{p,m}$ 值大 $3R$，从这些信息计算 $n$ 等于多少，X 是什么形状的分子。

**解** 在低温时 X(g) 与 $N_2$(g) 有相同的 $C_{p,m}$，这说明 X(g) 为线型分子。

在高温时 X(g) 的 $C_{p,m}$ 比 $N_2$(g) 的 $C_{p,m}$ 大 $3R$，这说明 X(g) 比 $N_2$(g) 分子多 3 个振动自由度，即多一个原子，故 X(g) 为 3 原子线型分子。

***12.** CO 的 $\Theta^r = 2.8$K，请找出在 240K 时 CO 最可能出现在 $J$ 等于多少的量子态上。($J$ 为转动量子数，取整数，转动简并度为 $(2J+1)$)

**解** 根据玻兹曼分布，

$$N_i = N\frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q} = N\frac{(2J+1)e^{\quad J(J+1)\Theta^r/T}}{q}$$

当 $\frac{dN_i}{dJ} = 0$ 时的 $J$ 值，即为 CO 最可能出现的 $J$ 值。

$$\frac{dN_i}{dJ} - \frac{N}{q}\left[2e^{-J(J+1)\Theta^r/T} - (2J+1)^2 e^{-J(J+1)\Theta^r/T}\cdot\frac{\Theta^r}{T}\right]$$

$$= 0$$

即 $2 - (2J+1)^2\frac{\Theta^r}{T} = 0$

$$J = \left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta^r}} - 1\right)\times\frac{1}{2} = 6$$

**13.** HBr 分子的核间平衡距离 $r = 1.414 \times 10^{-10}\text{m}$，请计算

(1) HBr 的转动特征温度 $\Theta^{r}$。

(2) 在 298K，HBr 分子占据转动量子数 $J = 1$ 的能级上的百分数。

(3) 298K 下，HBr 理想气体的摩尔转动熵。

**解** (1) HBr 的转动惯量 $I = \mu r^2$

$$I = \frac{m_{\rm H} m_{\rm Br}}{m_{\rm H} + m_{\rm Br}} \cdot r^2 = \frac{\dfrac{M_{\rm H}}{L} \cdot \dfrac{M_{\rm Br}}{L}}{\dfrac{M_{\rm H}}{L} + \dfrac{M_{\rm Br}}{L}} \cdot r^2$$

$$= \left( \frac{1 \times 79.9}{80.9} \times 10^{-3} \times \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}\text{kg} \right) \times (1.414 \times 10^{-10}\text{m})^2$$

$$= 3.29 \times 10^{-47}\text{kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Theta^{r} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

$$= (6.62 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s})^2 \div [8 \times (3.14)^2 \times (3.29 \times 10^{-47}\text{kg} \cdot \text{m}^2)(1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1})]$$

$$= 12.1\text{K}$$

(2) 在 298K 时 HBr 分子的配分函数 $q^{r}$

$$q^{r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = \frac{T}{\Theta^{r}} = \frac{(298.2\text{K})}{(12.1\text{K})} = 24.64$$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{(2J + 1)e^{-J(J+1)\Theta^{r}/T}}{q} = \frac{3e^{-2\Theta^{r}/T}}{q}$$

$$= \frac{3e^{-0.081\,15}}{24.64} = 11.2\%$$

(3) $$S_{\rm m}^{r} = R\left( \ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54 \right)$$

$$= 34.9\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**14.** 在 298.15K 和 $p^{\ominus}$ 压力下，1mol$O_2$(g) 放在体积为 $V$ 的容器中，试计算：

(1) 氧分子的平动配分函数 $q^{t}$。

(2) 氧分子的转动配分函数 $q^{r}$，已知其核间距 $r$ 为 $1.207\times10^{-10}$m。

(3) 氧分子的电子配分函数 $q^{e}$，已知电子基态的简并度为3，忽略电子激发态和振动激发态。

(4) 氧分子的标准摩尔熵值。

**解** (1) $m=\dfrac{(16\times2\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}{(6.023\times10^{23}\text{mol}^{-1})}$

$=5.313\times10^{-26}\text{kg}$

$V_m=\dfrac{(298.15\text{K}}{(273.15\text{K})}(0.0224\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$

$=0.02445\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$q^{t}=\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=4.29\times10^{30}$

(2) $I=\mu r^2=\dfrac{m_0}{2}r^2$

$=(1.328\times10^{-26}\text{kg})(1.207\times10^{-10}\text{m})^2$

$=1.935\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$

$q^{r}=\dfrac{8\pi^2IkT}{2h^2}=71.6$

(3) $q^{e}=g_0^{e}=3$

(4) $S_m^{\ominus}(O_2)=S_m^{t}+S_m^{r}+S_m^{e}$

$S_m^{t}=R\left(\dfrac{3}{2}\ln M+\dfrac{5}{2}\ln T-1.165\right)$

$=151.96\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$S_m^{r}=R\left(\ln\dfrac{IT}{\sigma}+105.54\right)$

$=43.73\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$S_m^{e}=R\ln g_0=R\ln3=9.13\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$S_m^{\ominus}(O_2)=204.8\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

**15.** 求NO(g)在298K及101.325kPa时的摩尔熵。已知NO的$\Theta^{r}$

$= 2.42\text{K}, \Theta^v = 2690\text{K}$，电子基态和第一激发态简并度皆为 2，两能级间 $\Delta\varepsilon = 2.473 \times 10^{-21}\text{J}$。

**解** $S_m^\ominus(\text{NO,g}) = S_m^t + S_m^r + S_m^v + S_m^e$

$$S_m^t = R\left(\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - 1.165\right)$$

$$= 151.15\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^r = R\left(\ln\frac{T}{\sigma\Theta^r} + 1\right) = 48.34\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^v = R\left[\frac{\Theta^v/T}{e^{\Theta^v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta^v/T})\right]$$

$$= 0.01\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$q^e = 2 + 2e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 2 + 2e^{-179.2\text{K}/T}$$

$$S_m^e = R\ln q^e + RT\ln\left(\frac{\partial \ln q^e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln(2 + 2e^{-179.2\text{K}/T}) +$$

$$R\,\frac{2e^{-179.2\text{K}/T} \times (179.2\text{K})}{2(1 + e^{-179.2\text{K}/T})T}$$

$$= R(1.130 + 0.213)$$

$$= 11.166\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(\text{NO,g}) = 210.65\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**16.** 在 300K 时有 1mol 氪(Kr)气和 1mol 氦(He)气，处于相同的体积 $V$ 中，若使两种气体具有相同的熵值，问 He 的温度应为多少？试用熵的统计意义解释结果。

**解** 因为 Kr(g) 和 He(g) 都是单原子惰性气体，故只需计算平动熵。

$$\frac{S_m^\ominus(\text{Kr},300\text{K})}{S_m^\ominus(\text{He},T)} = \frac{M_{\text{Kr}}^{3/2}(300\text{K})^{3/2}}{M_{\text{He}}^{3/2}T^{3/2}} = 1$$

$$T = \frac{83.8(300\text{K})}{4.0026} = 6281\text{K}$$

***17.** 一氧化氮晶体是由其二聚物 $N_2O_2$ 分子组成，该分子在晶格

中有两种随机取向 $\left(\begin{matrix} N—O \\ | \quad | \\ N—O \end{matrix} \text{ 和 } \begin{matrix} O—N \\ | \quad | \\ N—O \end{matrix}\right)$，求 300K 时，1mol 一氧化氮气体的标准量热熵值。已知 NO 分子的转动特征温度 $\Theta^r = 2.42K$，振动特征温度 $\Theta^v = 2690K$。

**解** 由(15)题相同方法求出 300K 时 1molNO(g) 的统计熵：

$$S_m^t = 151.27J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$S_m^r = 48.39J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$S_m^v = 0.01J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$S_m^e = 11.17J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$S_m^{\ominus} = 210.84J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

残余熵为 $S_{残} = \frac{1}{2}R\ln 2 = 2.88J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$S_m^{\ominus}$(量热) $= S_m^{\ominus}$(光谱) $- S_{残} = 208J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

***18.** 计算 298K、$p^{\ominus}$ 时，$SO_2$ 的热力学函数，已知 $M_{SO_2} = 64.063$，$\tilde{\nu}_1 = 1151.4cm^{-1}$，$\tilde{\nu}_2 = 517.7cm^{-1}$，$\tilde{\nu}_3 = 1361.8cm^{-1}$，其转动惯量为 $I_x = 1.386 \times 10^{-46}kg \cdot m^2$，$I_y = 8.143 \times 10^{-46} kg \cdot m^2$，$I_z = 9.529 \times 10^{-46} kg \cdot m^2$。$SO_2$ 分子的对称数为 2，计算时可略去电子和核的贡献部分。

**解** $q^t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 1.214 \times 10^{31}$

$$F_m^t = -kT\ln\frac{q_t^N}{N!} = -44.150kJ \cdot mol^{-1}$$

$$S_m^t = k\ln\frac{q_t^N}{N!} + kT\left(\frac{\partial \ln q_t^N}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= 160.62J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$U_m^t = F_m^t + TS_m^t = 3716.36J \cdot mol^{-1}$$

$$H_m^t = U_m^t + RT = 6194.2J \cdot mol^{-1}$$

$$C_{V,m}^t = \frac{3}{2}R = 12.47J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$C_{p,m}^{t}=\frac{5}{2}R=20.785\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$G_{m}^{t}=F_{m}^{t}+RT=-41670\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$q^{r}=\frac{8\pi^{2}(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^{3}}(I_{x}I_{y}I_{z})^{1/2}=5847$$

$$F_{m}^{r}=G_{m}^{r}=-NkT\ln q^{r}=-RT\ln q^{r}$$

$$=-21.49\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{m}^{r}=-\left(\frac{\partial F_{m}^{r}}{\partial T}\right)_{V,N}=84.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$H_{m}^{r}=U_{m}^{r}=F_{m}^{r}+TS_{m}^{r}=3716.36\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^{r}=C_{V,m}^{r}=\frac{3}{2}R=12.47\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$q^{v}=\prod_{i=1}^{3n-6}\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}=1.095$$

$$F_{m}^{v}-H_{0,m}^{v}=G_{m}^{v}-H_{0,m}^{v}=-224.85\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{m}^{v}=2.866\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$H_{m}^{v}-H_{0,m}^{v}=U_{m}^{v}-H_{0,m}^{v}=629.22\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^{v}=C_{V,m}^{v}=6.559\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

不考虑电子运动和核运动后，总的热力学函数：

$$U_{m}-H_{0,m}^{v}=8061.94\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$H_{m}-H_{0,m}^{v}=10539.78\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G_{m}-H_{0,m}^{v}=-63384.85\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$F_{m}-H_{0,m}^{v}=-65864.85\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{m}=248.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}=39.81\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,m}=31.50\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

## 四　自 测 题

### （一）选择题

1. 下列各体系中属于独立子体系的是　　（　　）

(*a*) 绝对零度的晶体　　　(*b*) 理想液体混合物

(*c*) 纯气体　　　(*d*) 理想气体混合物

**2.** 有 6 个独立的定位粒子，分布在三个能级能量为 $\epsilon_0$，$\epsilon_1$，$\epsilon_2$ 上，能级非简并，各能级上的分布数依次为 $N_0 = 3$，$N_1 = 2$，$N_2 = 1$。则此种分布的微态数在下列表示式中哪一种是错误的？　　（　　）

(*a*) $P_6^3 P_3^2 P_1^1$

(*b*) $C_6^3 C_3^2 C_1^1$

(*c*) $6!/3!2!1!$

(*d*) $\{6!/3!(6-3)!\}\{3!/2!(3-2)!\}\{1!/1!(1-1)!\}$

**3.** 在分子配分函数的表示式中与压力有关的是　　（　　）

(*a*) 电子运动的配分函数

(*b*) 平动配分函数

(*c*) 转动配分函数

(*d*) 振动配分函数

**4.** 某双原子分子AB取振动基态能量为零，在温度 $T$ 时的振动配分函数为 2.0，则粒子分布在基态上的分布分数 $N_0/N$ 应为　　（　　）

(*a*) 2,0　　(*b*) 0　　(*c*) 1　　(*d*) 1/2

**5.** $NH_3$ 分子的平动、转动、振动自由度分别为　　（　　）

(*a*) 3、2、7　　(*b*) 3、2、6

(*c*) 3、3、7　　(*d*) 3、3、6

**6.** 双原子分子在温度很低时且选取振动基态能量为零，则振动配分函数值为　　（　　）

(*a*) 0　　(*b*) 1　　(*c*) $< 0$　　(*d*) $> 0$

**7.** 忽略 CO 和 $N_2$ 的振动运动对熵的贡献差别。$N_2$ 和 CO 的摩尔熵的大小关系为　　（　　）

(*a*) $S_m(CO) > S_m(N_2)$　　(*b*) $S_m(CO) < S_m(N_2)$

(c) $S_m(CO) = S_m(N_2)$　　(d) 不确定

8. 一个体积为 $V$，粒子质量为 $m$ 的离域子体系，其最低平动能级和其相邻能级间隔为　　(　　)

(a) $h^2/8mV^{2/3}$　　(b) $3h^2/8mV^{2/3}$

(c) $4h^2/8mV^{2/3}$　　(d) $9h^2/8mV^{2/3}$

## （二）填充题

1. 根据结构分析，液体分子是近距有序的，故可将液体视为晶体模型处理。现将含 $N_A$ 个分子的液体 A 和含 $N_B$ 个分子的液体 B 混合形成理想液体，设 A 和 B 纯态的热力学概率为 1，则溶液总的微观状态数为____________。

2. $I_2$ 分子的振动能级间隔为 $0.43 \times 10^{-20}$J。在 298K 时某一能级与其次能级上分子数的比值 $N_{i+1}/N_i =$ __________。

3. 1mol 理想气体，在 298K 时，已知其分子的配分函数为 1.6，假定 $\epsilon_0 = 0, g_0 = 1$，则处于基态的分子数为________。

4. 设有一极大数目的三维平动子组成的体系，运动于边长为 $a$ 的立方容器中，体系体积、粒子质量和温度有如下关系：$h^2/8ma^2 = 0.100kT$，则处于能级 $\epsilon_1 = 9h^2/4ma^2$ 和 $\epsilon_2 = 27h^2/8ma^2$ 上粒子数目的比值是________。

5. 300K 时，当分布在 $J = 1$ 转动能级上的分子数是 $J = 0$ 能级上的 $3e$ 倍时，其分子的转动特征温度为________。

6. 某分子转动光谱中相邻两谱线的波数间隔为 $20.48\text{cm}^{-1}$，则该分子的转动惯量为________。

## （三）计算和问答题

1. (1) 有 1mol 理想气体 Ar 气置于体积为 $V$、温度为 T 的容器中，试导出该体系的微观状态数 $\Omega$ 与分子配分函数、分子内能 $U$ 的关系。

(2) 将上述气体储存于气孔直径为 0.1mm 的泡沫塑料中，试计算温度为 298K，一维平动能为 $kT$ 时的一维平动量子

数 $n$。

2. 已知 HBr 分子的转动特征温度 $\Theta^{r}=12.1\mathrm{K}$，振动特征温度 $\Theta^{v}=3700\mathrm{K}$，求 1000K 时分子在振动量子数 $v=2$、转动量子数 $J=5$（电子处于基态）的状态上与分子处于 $v=1$、$J=2$ 状态上的分子数之比为多少？
3. 已知 CO 分子的转动特征温度 $\Theta^{v}=2.77\mathrm{K}$，振动特征温度 $\Theta^{v}=3070\mathrm{K}$，求一氧化碳气体在 500K 时的标准摩尔熵 $S_{m}^{\ominus}$ 和摩尔恒压热容 $C_{p,m}$。
4. NO 的电子配分函数可简单表示为 $q^{e}=2+2\exp(-\Delta\epsilon_{0}/kT)$，式中 $\Delta\epsilon_{0}=1.4895\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，是基态电子和第一激发态之间的能量之差。NO 分子核间距 $r_{0}=1.154\times10^{-10}\mathrm{m}$，振动波数 $\tilde{\nu}=1904\mathrm{cm^{-1}}$。

   (1) 试导出室温下气态 NO 的恒容摩尔热容的表达式。

   (2) 当 $T$ 在 20～300K 范围内，上述 NO 的 $C_{V}$—$T$ 的关系曲线上出现一极值，证明此极值的存在并确定该极值所处的温度。

**自测题答案**

（一）1-$d$；2-$a$；3-$b$；4-$d$；5-$d$；6-$b$；7-$a$；8-$b$

（二）1-$(N_{A}+N_{B})!/N_{A}!N_{B}!$；2-0.352；3-$3.76\times10^{23}$；4-1.84；5-15K；

6-$2.73\times10^{47}\mathrm{kg\cdot m^{2}}$

（三）1-(1) $\Omega=(q^{N_{A}}/N_{A}!)\exp(U/kT)$；(2) $n=7.1\times10^{6}$

2-0.0407

3-$S_{m}^{\ominus}=212.6\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$　　$C_{p,m}=29.79\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

4-(1) $C_{V,m}=(5/2)R+Rx^{2}/[(1+e^{x})(1+e^{-x})]$

式中 $x=\Delta\epsilon_{0}/kT$；

(2) $T=74.65\mathrm{K}$

# 第四章　溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用

## 一　基本公式和内容提要

溶液组成的表示法：

(1) 物质的量分数　$x_B = \dfrac{n_B}{n}$　(4-1)

(2) 质量摩尔浓度　$m_B = \dfrac{n_B}{W_A}$　(4-2)

(3) 物质的量浓度　$c_B = \dfrac{n_B}{V}$　(4-3)

(4) 质量分数　$w_B = \dfrac{\text{物质 B 的质量}}{\text{溶液的总质量}}$　(4-4)

稀溶液中的两个经验定律：

(1) 拉乌尔(Raoult)定律　$p_A = p_A^* x_A$　(4-5)

(2) 亨利(Henry)定律　$p = k_x x = k_m m_B = k_c c_B$　(4-6)

化学势的各种表达式和某些符号的物理意义：

气体：

(1) 纯理想气体化学势

$$\mu(T,p) = \mu^\ominus(T) + RT\ln p/p^\ominus \tag{4-7}$$

标准态：任意温度，$p = p^\ominus = 101325\text{Pa}$

$\mu^\ominus(T)$ 为标准态时的化学势

(2) 纯实际气体化学势

$$\mu(T,p) = \mu^\ominus(T) + RT\ln(f/p^\ominus) \tag{4-8}$$

标准态：任意温度，$f = p^\ominus$ 且符合理想气体行为的假想态(即 $p = p^\ominus, \gamma = 1$)，$\mu^\ominus(T)$ 为标准态时的化学势。

(3) 混合理想气体中组分 B 的化学势

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B \qquad (4\text{-}9)$$

因为 $\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln p/p^\ominus \qquad (4\text{-}10)$

所以 $\mu_B^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势，是纯 B 气体在指定 $T$、$p$ 时的化学势。

溶液：

(1) 理想溶液中各组分的化学势

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^*(T,p) - RT\ln x_B \qquad (4\text{-}11)$$

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + \int_{p^\ominus}^{p} V_{B,m}\mathrm{d}p \qquad (4\text{-}12)$$

所以 $\mu_B^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势而是温度为 $T$、溶液上方总压为 $p$ 时，纯液体 B 的化学势。

(2) 稀溶液中各组分的化学势

溶剂：$\mu_A(T,p) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A \qquad (4\text{-}13)$

$\mu_A^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势，而是温度为 $T$、溶液上方总压为 $p$，纯溶剂 A 的化学势。

溶质：$\mu_B(T,p) = \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B \qquad (4\text{-}14)$

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(k_x/p^\ominus) \qquad (4\text{-}15)$$

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\square(T,p) + RT\ln\frac{m_B}{m^\ominus} \qquad (4\text{-}16)$$

$$\mu_B^\square(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(k_m \cdot m^\ominus/p^\ominus) \qquad (4\text{-}17)$$

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\triangle(T,p) + RT\ln\frac{c_B}{c^\ominus} \qquad (4\text{-}18)$$

$$\mu_B^\triangle(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(k_c \cdot c^\ominus/p^\ominus) \qquad (4\text{-}19)$$

$\mu_B^*(T,p)$，$\mu_B^\square(T,p)$，$\mu_B^\triangle(T,p)$ 均不是标准态时的化学势，均是 $T$，$p$ 的函数，它们分别为：当 $x_B = 1$，$m_B = 1\mathrm{mol} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$，$c_B = 1\mathrm{mol} \cdot \mathrm{dm}^{-3}$ 时且服从亨利定律的那个假想态的化学势。

(3) 非理想溶液中各组分的化学势

溶剂：$\mu_A(T,p) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln a_{A,x} \qquad (4\text{-}20)$

$\mu_A^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势，而是 $a_{A,x}=1$ 即 $x_A=1$，$\gamma_A=1$ 的纯组分 A 的化学势。

溶质：$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_{B,x}$ (4-21)

$$a_{B,x}=\gamma_{B,x}x_B \tag{4-22}$$

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\square}(T,p)+RT\ln a_{B,m} \tag{4-23}$$

$$a_{B,m}=\gamma_m m_B/m^{\ominus} \tag{4-24}$$

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\triangle}(T,p)+RT\ln a_{B,C} \tag{4-25}$$

$$a_{B,c}=\gamma_c c_B/c^{\ominus} \tag{4-26}$$

$\mu_B^*(T,p)$、$\mu_B^{\square}(T,p)$、$\mu_B^{\triangle}(T,p)$ 均不是标准态时的化学势，均是$T$、$p$ 的函数，它们分别为当 $a_{B,x}=1$（即 $x_B=1,\gamma_{B,x}=1$），$a_{B,m}=1$（即 $m_B=m^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},\gamma_m=1$），$a_{B,c}=1$（即 $c_B/c^{\ominus}=1,\gamma_c=1$）时，且服从亨利定律的那个假想态时的化学势。

(4) 活度 $a$ 的求算公式

① 蒸气压法

溶剂：$a_A=\gamma_A x_A=p_A/p_A^*$ (4-27)

溶质：$a_B=\gamma_B c_B=p_B/k_c$ (4-28)

② 凝固点下降法

溶剂：$\ln a_A=\dfrac{\Delta_{fus}H_m(A)}{R}\left(\dfrac{1}{T_f^*}-\dfrac{1}{T_f}\right)$ (4-29)

③ Gibbs-Duhem 公式从溶质（剂）的活度求溶剂（质）的活度。

$$\mathrm{d}\ln a_A=-\frac{x_B}{x_A}\mathrm{d}\ln a_B \tag{4-30}$$

$$\mathrm{d}\ln\gamma_A=-\frac{x_B}{x_A}\mathrm{d}\ln\gamma_B \tag{4-31}$$

(5) 理想溶液与非理想溶液性质

理想溶液

$$\Delta_{mix}V=0 \tag{4-32}$$

$$\Delta_{mix}H=0 \tag{4-33}$$

$$\Delta_{mix}S = -R\sum_{B} n_B \ln x_B \tag{4-34}$$

$$\Delta_{mix}G = RT\sum_{B} n_B \ln x_B \tag{4-35}$$

非理想溶液

$$\Delta_{mix}V \neq 0 \tag{4-36}$$

$$\Delta_{mix}H \neq 0 \tag{4-37}$$

$$\Delta_{mix}G^{re} = \sum_{B} n_B RT \ln x_B + \sum_{B} n_B RT \ln \gamma_B \tag{4-38}$$

超额函数

$$Z^{E} = \Delta_{mix}Z^{re} - \Delta_{mix}Z^{id} \tag{4-39}$$

溶液热力学中的重要公式：

(1) Gibbs-Duhem 公式见(2-24)

(2) Duhem-Margule 公式

$$\sum x_B \mathrm{d}\ln p_B = 0 \tag{4-40}$$

对二组分体系，

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_T \tag{4-41}$$

稀溶液依数性：

(1) 凝固点下降

$$\Delta T_f = K_f m_B \tag{4-42}$$

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m(A)} \cdot M_A \tag{4-43}$$

(2) 沸点升高

$$\Delta T_b = K_b m_B \tag{4-44}$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m(A)} \cdot M_A \tag{4-45}$$

(3) 渗透压

$$\Pi V = n_B RT \tag{4-46}$$

溶质在两互不相溶的液相中的分配定律：

$$K(T,p) = a_B^{\alpha}/a_B^{\beta} \tag{4-47}$$

**化学势、标准态和标准化学势**

化学势在气体和溶液中的表达式见公式(4-7)到(4-26),这些公式中标准态的选择都是人为规定的。有些是真实状态,有些是假想状态。由于在热力学计算中往往需要的是状态函数的改变量,与标准态有关的一些量值在计算过程中消去了,故不影响热力学函数的改变值。

标准态的选择可以分为三类:第一类为纯物质,规定如下:(1) 对纯气体,其标准态是压力为 $p^{\ominus}$,温度为任意指定的 $T$,且具有理想气体行为的状态(对真实气体来说是假想状态)。(2) 对纯液体和纯固体,其标准态是压力为 $p^{\ominus}$,温度为任意指定 $T$ 的状态。第二类为混合物,即含有一种以上物质的气相、液相和固相。组成混合物的任一物质都等同看待。如理想气体混合物、理想液体混合物(通常称理想溶液)其标准态规定为温度 $T$ 压力 $p^{\ominus}$ 时纯组分的状态。第三类为溶液,溶液中溶剂的标准态与混合物相同,溶质的标准态规定为:温度为 $T$、压力为 $p^{\ominus}$ 时,当浓度等于 1($x_B \to 1$, $m_B = m^{\ominus} = 1\text{molkg}^{-1}$, $c_B = c^{\ominus} = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)且符合亨利定律各自的活度系数也等于 1 的那个假想态,在这些假想态时的标准化学势分别表示为 $\mu_{B,x}^{\ominus}(T,p^{\ominus})$、$\mu_{B,m}^{\ominus}(T,p^{\ominus})$ 和 $\mu_{B,c}^{\ominus}(T,p^{\ominus})$。显然这与公式(4-14)、(4-16)、(4-18) 中的 $\mu_B^*(T,p)$、$\mu_B^{\square}(T,p)$、$\mu_B^{\triangle}(T,p)$ 是不同的,主要差别是压力不同,所以数值也不同。

**理想溶液与非理想溶液**

理想溶液是指任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液,理想溶液的通性见公式(4-32) ～ (4-35):非理想溶液与理想溶液的偏差,可以用活度系数 $\gamma_B$ 表示。对于溶剂的偏差用渗透系数 $\Phi$ 表示更为显示,渗透系数 $\Phi$ 的定义是:$\mu_A = \mu_A^*(T,p) + \Phi RT\ln x_A$,当 $x_A \to 1$ 时 $\Phi \to 1$。如要衡量整个溶液的不理想程度,则用超额函数较为方便(见公式 4-39)。

**稀溶液的依数性**

在稀溶液中，若溶剂种类和数量一定，其沸点升高，凝固点降低，渗透压等性质，只取决于溶质分子质点的数目，而与溶质的性质无关，这就是稀溶液的依数性。利用化学势概念可以导出稀溶液的依数性公式(4-42) ～ (4-46)，利用稀溶液的依数性可以测量溶质的摩尔质量，其中以渗透压法最为准确。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 给出下列公式使用条件：

(1) $SdT - Vdp + \sum n_B d\mu_B = 0$

(2) $\Delta_{mix}S = -R\sum_B n_B \ln x_B$

(3) $\Delta_{mix}G = RT\sum_B n_B \ln x_B$

(4) $-\ln x_A = \dfrac{\Pi V_{A,m}}{RT}$

(5) $\Pi V = n_B RT$

(6) $\gamma_B = \dfrac{p_B}{p_B^* x_B}$

(7) $\gamma_B = \dfrac{p_B}{k_B c_B}$

(8) $\left(\dfrac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_T = \left(\dfrac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_T$

2. 下列说法是否正确？为什么？

(1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。

(2) 对于纯组分，则化学势等于其自由能。

(3) 在同一稀溶液中组分B的浓度可用$x_B$、$m_B$、$c_B$表示，其标准态的选择也不同，则相应的化学势也不同。

(4) 气体的标准态都取压力为$p^\circ$、温度为$T$，且符合理想气体

行为的状态，所以纯气体只有一个标准态。

(5) 在同一溶液中，若标准态规定不同，则活度也不同。

(6) 二组分理想溶液的总蒸气压大于任一组分的蒸气分压。

(7) 在 298K 时 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 糖水的渗透压与 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 食盐水的渗透压相等。

(8) 在 298K 时，A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解，平衡时相应的亨利系数为 $k_A$ 和 $k_B$，且已知 $k_A > k_B$。若 A 和 B 同时溶解在该溶剂中达平衡，当气相中 A 和 B 的平衡分压相同时，则溶液中 A 的浓度大于 B 的浓度。

**3.** 回答下列问题：

(1) 在稀溶液中，蒸气压降低，沸点升高，冰点下降，和渗透压现象本质上出于同一原因，请写出联系它们的关系式。

(2) 下列过程均为等温等压过程，根据公式 $dG = -SdT + Vdp$ 计算得 $\Delta G = 0$，此结论对否？为什么？

(*a*) $p^\ominus$，268K 的冰 $\longrightarrow$ $p^\ominus$，268K 的水

(*b*) 等温等压下不作非膨胀功的化学反应

(*c*) 等温等压下食盐溶解于水

(*d*) $p^\ominus$，373K $H_2O(l) \longrightarrow p^\ominus$，373K $H_2O(g)$

(3) 试比较下列几种状态下水的化学势哪个大？

(*a*) 373K，$p^\ominus$，$H_2O(l)$

(*b*) 373K，$p^\ominus$，$H_2O(g)$

(*c*) 373K，$2\times p^\ominus$，$H_2O(l)$

(*d*) 373K，$2\times p^\ominus$，$H_2O(g)$

(*e*) 374K，$p^\ominus$，$H_2O(l)$

(*f*) 374K，$p^\ominus$，$H_2O(g)$

*a* 与 *b* 比较，*c* 与 *d* 比较，*e* 与 *f* 比较，*a* 与 *d* 比较，*d* 与 *f* 比较。

(4) 在 293K 时，某溶液(1)的组成为 $1NH_3\cdot 8.5H_2O$，其蒸气压

为 10.67kPa；溶液(2) 的组成为 $1NH_3 \cdot 21H_2O$，其蒸气压为 3.6kPa。若从大量的(1) 中移 1mol $NH_3$ 到大量的(2)中，求过程的 $\Delta G$ 是多少？试判别下列两种解法，哪一种是正确的，并说明原因。

(a) $\Delta G = nRT\ln\frac{x_2}{x_1} = (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$

$$(293\text{K})\ln\frac{9.5}{22} = -2054\text{J}$$

(b) $\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times$

$$(293\text{K})\ln\frac{27}{80} = -2646\text{J}$$

(5) 农田中施肥太浓时植物会被烧死，盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎，试解释原因。

(6) 北方人冬天吃冻梨前，将冻梨放入凉水中浸泡，过一段时间后冻梨内部解冻了，但表面结了一层薄冰。试解释原因？

**思考题选解**

1-(2) 理想溶液混合过程，理想气体等温混合，且混合前各气体压力与混合后总压都相等。

(4) 理想溶液，任意浓度。

(5) 稀溶液。

(6) 溶剂，蒸气为理想气体，溶剂服从拉乌尔定律。

(7) 溶质，蒸气为理想气体，溶质服从亨利定律。

(8) 二组分溶液，等温、总压恒定，蒸气为理想气体。

2-(1) 错，溶液无化学势。

(2) 错，纯组分的化学势等于摩尔吉布斯自由能。

(3) 错，化学势是强度性质，当 $T$、$p$、$x$ 一定时，化学势有定值，与浓度表示法和标准态的选择无关。

(4) 错，理想气体的标准态是真实状态，实际气体的标准状态是假想状态。

(5) 对。 (6) 对。 (7) 错。

(8) $p_A = k_A c_A, p_A = k_B c_B$。当 $p_A = p_B$ 时，因为 $k_A > k_B$，所以 $c_A < c_B$。

3. (1) $-\ln x_A = \dfrac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \dfrac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\dfrac{1}{T_f} - \dfrac{1}{T_f^*}\right)$

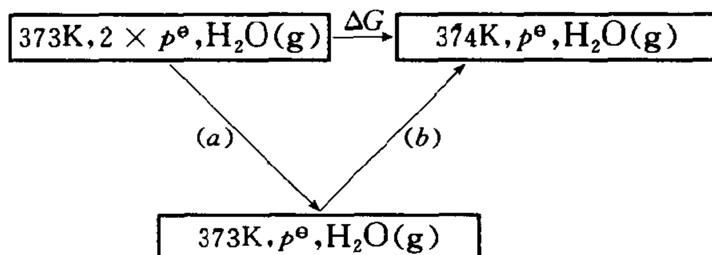
$$= \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b}\right) = \frac{V_{A,m}\Pi}{RT}$$

(2) 公式 $dG = -SdT + Vdp$ 的使用条件为：组成不变的封闭体系，且不作非膨胀功。

过程$(a)$、$(b)$、$(c)$ 中 $dn_B \neq 0$，组成改变了，必须使用$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B$ 计算 $\Delta G$。

过程$(d)$ 正确。

(3) $\mu_a = \mu_b; \mu_c < \mu_d; \mu_e > \mu_f; \mu_a < \mu_d$




$$\Delta G_a = \int_{2\times p^\ominus}^{p^\ominus} Vdp < 0$$

$$\Delta G_b \approx \int_{373K}^{374K} -SdT < 0$$

$$\Delta G = \Delta G_a + \Delta G_b < 0$$

$$\Delta G = \mu_f - \mu_d < 0$$

$$\mu_d > \mu_f$$

(4) 算法$(a)$ 是正确的，算法$(b)$ 是错误的。

$\Delta G = RT\ln(p_2/p_1)$ 式中 $p$ 应该是$NH_3$在气相中的分压，而算法$(b)$ 中代用了蒸气总压，所以是错误的。

(5) 盐类（或肥料）在土壤中的浓度大于在植物中的浓度时，水

分通过植物细胞膜从植物向土壤反渗透，致使植物枯萎甚至“烧死”。

(6) 凉水温度比冻梨温度高，使冻梨解冻。冻梨含有糖分、故其凝固点低于水的冰点，当冻梨内部解冻时，要吸收热量，而解冻后的温度仍略低于水的冰点，所以冻梨内部解冻了而表面上仍凝结一层薄冰。

**例题**

**例 1** 液体 A 和 B 形成理想溶液。现有一含 A 的物质的量分数为 0.4 的蒸气相，放在一个带活塞的气缸内，恒温下将蒸气慢慢压缩。已知 $p_A^*$ 和 $p_B^*$ 分别为 $0.4 \times p^\ominus$ 和 $1.2 \times p^\ominus$，计算：

($a$) 当液体开始凝聚出来时的蒸气总压。

($b$) 该溶液在正常沸点 $T_b$ 时的组成。

**解** ($a$) 液体刚凝聚时呈现二相平衡，气相中的总压与液相组成的关系为：

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

$$= 0.4 \times p^\ominus x_A + 1.2 \times p^\ominus (1 - x_A)$$

$$= 1.2 \times p^\ominus - 0.8 \times p^\ominus x_A \tag{1}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p}$$

$$0.4 = \frac{0.4 \times p^\ominus x_A}{1.2 \times p^\ominus - 0.8 \times p^\ominus x_A}$$

$$x_A = 0.6667 \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得：$p = 6.755 \times 10^4 \mathrm{Pa}$

($b$) 正常沸点时：

$$p = p^\ominus$$

$$p^\ominus = 1.2 \times p^\ominus - 0.8 p^\ominus x'_A$$

$$x'_A = 0.25 \qquad x'_B = 0.75$$

**例 2** 298K，$p^\ominus$ 下苯（组分 1）和甲苯（组分 2）混合组成理想

溶液，求下列过程所需的最小功：

(*a*) 将 1mol 苯从 $x_1 = 0.8$(状态 Ⅰ) 稀释到 $x_1 = 0.6$(状态 Ⅱ)，用甲苯稀释。

(*b*) 将 1mol 苯从状态 Ⅱ 分离出来。

**解**　等温等压下不作非膨胀功时环境对体系所作的最小功 $W_f = -(\Delta G)_{T,p}$

(*a*) 据题意：

状态 Ⅰ　$x_1 = 0.8 \quad x_2 = 0.2$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{1\text{mol} + n_2} = 0.2$$

$$n_2 = \frac{1}{4}\text{mol}$$

状态 Ⅱ　$x_1 = 0.6 \quad x_2 = 0.4$

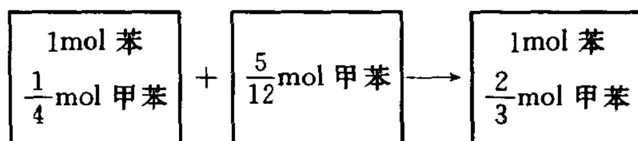
$$x_2 = \frac{n_2}{1\text{mol} + n_2} = 0.4$$

$$n_2 = \frac{2}{3}\text{mol}$$

在稀释过程中所需甲苯的量为：

$$\Delta n_2 = \frac{2}{3}\text{mol} - \frac{1}{4}\text{mol} = \frac{5}{12}\text{mol}$$

冲稀过程表示如下：




$$G_{始} = \sum_B n_B G_{B,m} = G_1 + \frac{5}{12}\text{mol}G_m(2)$$

$$= [n_1(\mu_1^* + RT\ln x_1) + n_2(\mu_2^* + RT\ln x_2)] + \frac{5}{12}\text{mol}\mu_2^*$$

$$= 1\text{mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.8) + \left(\frac{1}{4} + \frac{5}{12}\right)\text{mol}\mu_2^* +$$

$\frac{1}{4}\text{mol}RT\ln 0.2$

$$G_{终} = G_{\text{I}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} G_{\text{B,m}} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$$

$$= n_1(\mu_1^* + RT\ln x_1) + n_2(\mu_2^* + RT\ln x_2)$$

$$= 1\text{mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.6) + \frac{2}{3}\text{mol}(\mu_2^* + RT\ln 0.4)$$

$$\Delta G = G_{终} - G_{始} = (1\text{mol})RT\ln\frac{0.6}{0.8} +$$

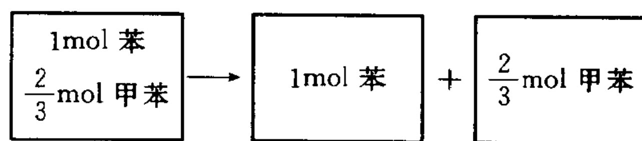
$$\left(\frac{2}{3}\text{mol}\right)RT\ln 0.4 - \left(\frac{1}{4}\text{mol}\right)RT\ln 0.2$$

$$= -1230\text{J}$$

$$W_{\text{f}} = -\Delta G = 1230\text{J}$$

即体系对环境作功为 1230J。

($b$) 分离过程表示如下：




$$G_{\text{II}} = n_1 G_{\text{m}}(1) + n_2 G_{\text{m}}(2)$$

$$= n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^* = 1\text{mol}\mu_1^* + \frac{2}{3}\text{mol}\mu_2^*$$

$$\Delta G = G_{\text{II}} - G_{\text{I}}$$

$$= -RT\left(1\text{mol}\ln 0.6 + \frac{2}{3}\text{mol}\ln 0.4\right)$$

$$= (-8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K}) \times$$

$$\left(1\text{mol}\ln 0.6 + \frac{2}{3}\text{mol}\ln 0.4\right)$$

$$= 2781\text{J}$$

$$W_{\text{f}} = -\Delta G = -2781\text{J}$$

环境对体系作功为 2781J。

**例 3** 正规溶液的混合自由能为

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) + (n_1 + n_2)x_1x_2w$$

式中 $w$ 是参数。该偏差由拉乌尔定律测定。

(*a*) 证明该溶液的化学势为

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln x_1 + wx_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln x_2 + wx_1^2$$

证明其活度系数为

$$\ln\gamma_1 = x_2^2(w/RT)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2(w/RT)。$$

(*b*) 在 298K 时苯和 $CCl_4$ 形成正规溶液，实验测得 $w = 324\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$w$ 随温度的变化率为 $-0.368\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，若苯(组分 1)和 $CCl_4$(组分 2) 以等物质的量浓度混合，计算混合焓 $\Delta_{\text{mix}}H$ 和超额熵 $S^E$ 以及活度系数 $\gamma_1$ 和 $\gamma_2$。

**解** (*a*) 溶液的 Gibbs 自由能等于混合前各组分的纯物的 Gibbs 自由能加上混合 Gibbs 自由能。

$$G = n_1G_m(1) + n_2G_m(2) + \Delta_{\text{mix}}G$$

$$= n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^* + RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) + (n_1 + n_2)x_1x_2w$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1}\left[n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^* + RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) + \frac{n_1n_2}{n_1 + n_2}w\right]$$

$$= \mu_1^* + RT\left[n_1\frac{\partial \ln x_1}{\partial n_1} + \ln x_1 + n_2\frac{\partial \ln x_2}{\partial n_1} + \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2}w\right] \tag{1}$$

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial n_1} = \frac{1}{x_1}\frac{\partial x_1}{\partial n_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1}\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right)$$

$$= \frac{n_2}{n_1(n_1 + n_2)} \tag{2}$$

$$\frac{\partial \ln x_2}{\partial n_1} = \frac{1}{x_2}\frac{\partial x_2}{\partial n_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_2}\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)$$

$$= -\frac{1}{n_1 + n_2} \qquad (3)$$

将(2)、(3)式代入(1)式

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT\left[n_1\frac{n_2}{n_1(n_1 + n_2)} + \ln x_1 + n_2\left(-\frac{1}{n_1 + n_2}\right)\right] + x_2^2 w$$

$$= \mu_1^* + RT\ln x_1 + x_2^2 w \qquad (4)$$

同理得:

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln x_2 + x_1^2 w$$

又: $\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln\gamma_1 x_1 = \mu_1^* + RT\ln\gamma_1 + RT\ln x_1$ (5)

(4)式与(5)式对照得

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 w/RT$$

同理: $\ln\gamma_2 = x_1^2 w/RT$

(*b*) 对实际溶液

$$\Delta_{mix}S^{re} = -\left(\frac{\partial \Delta_{mix}G^{re}}{\partial T}\right)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial T}[RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) + (n_1 + n_2)x_1x_2w]$$

$$= -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) - (n_1 + n_2)x_1x_2\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)$$

对理想溶液

$$\Delta_{mix}S^{id} = \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G^{id}}{\partial T}\right)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial T}[RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)]$$

$$= -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$$

超额熵:取 1mol 混合物为基准

$$S^E = \Delta_{mix}S^{re} - \Delta_{mix}S^{id}$$

$$= -(n_1 + n_2)x_1x_2\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)$$

$$= -(0.5\text{mol} + 0.5\text{mol}) \times 0.5 \times 0.5 \times (-0.368\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 0.092\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

混合焓：

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S$$

$$= (n_1 + n_2)x_1x_2\left[w - T\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)\right]$$

$$= (0.5\text{mol} + 0.5\text{mol}) \times 0.5 \times 0.5[324\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\text{K} \times (-0.368\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})]$$

$$= 108.4\text{J}$$

$$\ln\gamma_1 - x_2^2(w/RT)$$

$$= 0.5^2 \frac{324\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})}$$

$$= 0.03269$$

$$\gamma_1 = 1.033$$

同理 $\gamma_2 = 1.033$。

**例 4**　已知实际气体的状态方程为

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}$$

式中 $\alpha$ 仅是温度的函数，试导出该气体逸度与压力的关系式。

**解**　$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad d\mu = \int V_m dp$

对纯实际气体 $\mu = \mu^\ominus(T) + RT\ln f/p^\ominus$

当温度恒定时 $d\mu = RT\,d\ln f$

$$\int_{\ln f^*}^{\ln f} RT d\ln f = \int_{p^*}^{p} RT\left(\frac{1}{p} + \frac{\alpha}{1 + \alpha p}\right)dp$$

$$\ln\frac{f}{f^*} = \ln\frac{p}{p^*} + \ln\frac{1 + \alpha p}{1 + \alpha p^*}$$

当 $p^* \to 0$ 时 $1 + \alpha p^* \to 1, f^* \to p^*$

$$\ln f = \ln p + \ln(1+\alpha p) = \ln p(1+\alpha p)$$
$$f = p(1+\alpha p)$$

**例 5** 333K 时苯胺(A)和水(B)的蒸气压分别为 0.760 和 19.9kPa,在此温度苯胺和水部分互溶形成两相,苯胺在两相中的摩尔分数分别为 0.732(苯胺层中)和 0.088(水层中)。试求

(1) 苯胺和水的亨利常数:假设每一相中溶剂遵守拉乌尔定律,溶质遵守亨利定律。

(2) 水层中苯胺和水的活度系数。先以拉乌尔定律为基准后以亨利定律为基准,分别计算之。

**解** (1) 据题意每一相中溶剂遵守拉乌尔定律,溶质遵守亨利定律。则

在苯胺层中: $p_A = p_A^* x_A$ (1)

$p_B = k_B x_B$ (2)

在水层中: $p_B = p_B^* x'_B$ (3)

$p_A = k_A x'_A$ (4)

由于溶液上方苯胺的分压只有一个,所以(1)式与(4)式相等。则:

$$p_A = p_A^* x_A = k_A x'_A$$

$$k_A = \frac{p_A^* x_A}{x'_A} = \frac{0.760\text{kPa} \times 0.732}{0.088} = 6.32\text{kPa}$$

同理水在溶液上方的分压也只有一个,所以(2)式与(4)式相等,则: $p_B = p_B^* x'_B = k_B x_B$

$$k_B = \frac{p_B^* x'_B}{x_B} = \frac{19.9\text{kPa}(1-0.088)}{1-0.732} = 67.7\text{kPa}$$

(2) 求水层中苯胺和水的活度系数。

当以拉乌尔定律为基准时,

$$p_A = p_A^* x'_A \gamma_A^R$$

$$\gamma_A^R = \frac{p_A}{p_A^* x'_A} \tag{5}$$

(5)式中的 $p_A$ 可用(1)式代入:

$$\gamma_A^R = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x'_A} = \frac{x_A}{x'_A} = \frac{0.732}{0.088} = 8.32$$

$p_A$ 也可用(4)式代入：

$$\gamma_A^R = \frac{k_A x'_A}{p_A^* x'_A} = \frac{k_A}{p_A^*} = \frac{6.32\text{kPa}}{0.760\text{kPa}} = 8.32$$

同理： $$\gamma_B^R = \frac{p_B}{p_B^* x'_B} \tag{6}$$

(6)式中的 $p_B$ 可用(2)式代入，得：

$$\gamma_B^R = \frac{k_B x_B}{p_B^* x'_B} = \frac{67.7\text{kPa}(1-0.732)}{19.9\text{kPa}(1-0.088)} = 1$$

$p_B$ 也可用(3)式代入，得：

$$\gamma_B^R = \frac{p_B^* x'_B}{p_B^* x'_B} = 1$$

当以亨利定律为基准时：

$$p_A = k_A x'_A \gamma_A^H$$

$$\gamma_A^H = \frac{p_A}{k_A x'_A} \tag{7}$$

(7)式中的 $p_A$ 可用(1)式代入，得：

$$\gamma_A^H = \frac{p_A^* x_A}{k_A x'_A} = \frac{0.760\text{kPa} \times 0.732}{6.32\text{kPa} \times 0.088} = 1$$

$p_A$ 也可用(4)式代入得：

$$\gamma_A^H = \frac{k_A x'_A}{k_A x'_A} = 1$$

同理： $$\gamma_B^H = \frac{p_B}{k_B x'_B} \tag{8}$$

(8)式中的 $p_B$ 可用(2)式代入得：

$$\gamma_B^H = \frac{k_B x_B}{k_B x'_B} = \frac{x_B}{x'_B} = \frac{1-0.732}{1-0.088} = 0.294$$

$p_B$ 也可用(3)式代入，得：

$$\gamma_B^H = \frac{p_B^* x'_B}{k_B x'_B} = \frac{p_B^*}{k_B} = \frac{19.9\text{kPa}}{67.7\text{kPa}} = 0.294$$

小结：本题有两个主要概念。一是当多组分多相体系达到气液平衡时，任意相中组分B在气相中的平衡分压只有一个，其值与

温度有关。二是活度和活度系数是一个相对值，所谓相对值就是选择一个状态，作为参考基准。当浓度用摩尔分数表示时，该状态的选择通常有两种：(1) 以拉乌尔定律为基准，就是指当 $x_B$ 趋于 1 时，B 组分的蒸气压与浓度的关系完全符合拉乌尔定律 $p_B = p_B^* x_B$，此时活度系数 $\gamma_B$ 等于 1。也可表示为 $\lim\limits_{x_B \to 1} a_B = x_B$，在整个浓度范围内浓度 $x_B$ 与蒸气压的关系可表示成 $p_B = p_B^* x_B \gamma_B$，式中 $\gamma_B$ 就是指以拉乌尔定律为基准的组分 B 的活度系数；(2) 以亨利定律为基准就是指当 $x_B$ 趋于零时，B 组分的蒸气压与浓度的关系完全符合亨利定律 $p_B = k_B x_B$，此时活度系数 $\gamma_B$ 等于 1。也可表示为 $\lim\limits_{x_B \to 0} a_B = x_B$，在整个浓度范围内，浓度 $x_B$ 与蒸气压的关系可表示为 $p_B = k_B x_B \gamma_B$，式中 $\gamma_B$ 就是以亨利定律为基准的组分 B 的活度系数。

**例 6** 323K 时醋酸(A) 和苯(B) 组成二组分溶液，各组分在气液平衡时气相中的分压分别为 $p_A$ 和 $p_B$，A 组分在液相中的摩尔分数为 $x_A$。$x_A$ 与 $p_A$、$p_B$ 的关系经实验测定如下表所示：

| $x_A$ | 0 | 0.0835 | 0.2973 | 0.6604 | 0.9931 | 1.000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_A$/Pa | / | 1535 | 3306 | 5360 | 7293 | 7333 |
| $p_B$/Pa | 35197 | 33277 | 28158 | 18012 | 466.6 | / |

假定蒸气为理想气体，当醋酸(A) 在溶液中的摩尔分数为 0.6604 时：

(*a*) 以拉乌尔定律为基准，求醋酸(A) 和苯(B) 的活度和活度系数；

(*b*) 以亨利定律为基准，求苯(B) 的活度和活度系数；

(*c*) 求 298K 时上述组分的超额吉布斯自由能和混合吉布斯自由能。

**解** 从实验数据表可知 $p_A^* = 7333\text{Pa}$，$p_B^* = 35197\text{Pa}$

活度 $a_B$ 是一个相对值，对易挥发溶液组分，活度是相对逸度 $a_B = f_B/f_B^{\ominus}$，若蒸气视为理想气体，则活度可以写成 $a_B = p_B/p_B^{\ominus}$。当以拉乌尔定律为基准时，选择纯液体为标准态 $p_B^{\ominus} = p_B^*$，当以亨利定律为基准时，以极稀溶液为参考态 $p_B^{\ominus} = k_B$。

(*a*) $a_A^R = p_A/p_A^* = 5360\text{Pa}/7333\text{Pa} = 0.7310$

$a_B^R = p_B/p_B^* = 18012\text{Pa}/35197\text{Pa} = 0.5117$

$\gamma_A^R = a_A^R/x_A = 0.7310/0.6604 = 1.107$

$\gamma_B^R = a_B^R/x_B = 0.5117(1 - 0.6604) = 1.507$

(*b*) 亨利常数可选择最稀的一点：$x_A = 0.9931 \quad x_B = 0.0069$ 进行求算：因为稀溶液中溶质服从亨利定律，$p_B = k_x x_B$

$$k_x = (p_B/x_B)_{x_B \to 0}$$

$$= 466.6\text{Pa}/0.0069 = 67623\text{Pa}$$

$a_B^H = p_B/k_x = 18012\text{Pa}/67623\text{Pa} = 0.2664$

$\gamma_B^H = a_B^H/x_B = 0.2664/(1 - 0.6604) = 0.7845$

(*c*) $G^E = \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id} = RT\sum_B n_B \ln\gamma_B^R$

$$= (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})(0.6604\text{mol} \times \ln 1.107 + 0.3396\text{mol} \ln 1.507) = 511.4\text{J}$$

**例 7**　试证明：恒温恒压下，在二组分溶液中当每个组分均选择纯液态为标准态时，存在下述关系。

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right) dx_A = 0$$

**解**　据 Gibbs-Duhem 公式

恒温恒压下：$\sum_B x_B d\mu_B = 0$

$$x_A d\ln a_A + x_B d\ln a_B = 0 \qquad (1)$$

又因为 $x_A + x_B = 1, dx_A = - dx_B$

$$\frac{dx_A}{x_A} = -\frac{dx_B}{x_A} = -\frac{x_B}{x_A}\frac{dx_B}{x_B}$$

$$x_A \mathrm{d}\ln x_A + x_B \mathrm{d}\ln x_B = 0 \tag{2}$$

（1）式减（2）式得：

$$x_A \mathrm{d}\ln\gamma_A + x_B \mathrm{d}\ln\gamma_B = 0$$

$$x_A \mathrm{d}\ln\gamma_A + (1 - x_A)\mathrm{d}\ln\gamma_B = 0$$

$$x_A \mathrm{d}\ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = -\mathrm{d}\ln\gamma_B \tag{3}$$

（3）式积分下限取 $x_A = 0$ 的状态：当 $x_A = 0$ 时 $x_B = 1$，组分B取纯液态B为标准态，$a_B = p_B/p_B^* = p_B^*/p_B^* = 1, a_B = \gamma_B x_B$ 则：$\gamma_B = 1, \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \ln\gamma_A$。

上式积分上限取 $x_A = 1$ 的状态，当 $x_A = 1$ 时，组分A取纯液态A为标准态 $a_A = p_A/p_A^* = p_A^*/p_A^* = 1, a_A = \gamma_A x_A$，则 $\gamma_A = 1$，$\ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \ln\frac{1}{\gamma_B}$。

$$\int_{\ln\gamma_A}^{\ln\frac{1}{\gamma_B}} x_A \mathrm{d}\ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \int_{\ln 1}^{\ln\gamma_B} -\mathrm{d}\ln\gamma_B \tag{4}$$

（4）式左边利用 $\int u\mathrm{d}V = uV - \int V\mathrm{d}u$

$$\int_{\ln\gamma_A}^{\ln\frac{1}{\gamma_B}} x_A \mathrm{d}\ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = x_A \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\Bigg|_{x_A = 0, \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \ln\gamma_A}^{x_A = 1, \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \ln\frac{1}{\gamma_B}} - \int_0^1 \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\mathrm{d}x_A$$

$$= -\ln\gamma_B - \int_0^1 \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\mathrm{d}x_A \tag{5}$$

（4）式右边 $\int_{\ln 1}^{\ln\gamma_B} -\mathrm{d}\ln\gamma_B = -\ln\gamma_B \qquad (6)$

（5）式等于（6）式，则得

$$\int_0^1 \ln\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\mathrm{d}x_A = 0$$

**例 8** 某高聚物溶于苯中，在 298K 时渗透压力为 0.0115m 高度的苯，已知苯的凝固点降低常数 $K_f = 5.12\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，苯在 298K 时蒸气压为 12532Pa，求凝固点和蒸气压的变化为多少？从计算结果可得到什么结论？

**解** 蒸气压降低、凝固点下降与渗透压之间的关系为：

$$-\ln x_A = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta_{fus}H_m^\ominus}{R}\frac{\Delta T_f}{(T_f^*)^2} = \frac{V_{A,m}\Pi}{RT}$$

($a$) 渗透压为液柱升高高度的静压力：

$$\Pi = \rho g h$$

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{V_{A,m}\Pi}{RT} \approx \frac{(V_m(A)\rho)gh}{RT} = \frac{M_A gh}{RT}$$

$$\Delta p = p_A^* - p_A = \frac{M_A gh}{RT}p_A^*$$

$$= \frac{(0.078\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2})(0.0115\text{m})}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298\text{K})} \times (12532\text{Pa})$$

$$= 0.04446\text{Pa}$$

($b$) 凝固点降低常数为

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m^\ominus} \times M_A$$

$$\frac{\Delta_{fus}H_m^\ominus}{R} \times \frac{\Delta T_f}{(T_f^*)^2} = \frac{\Delta p}{p_A^*}$$

$$\Delta T_f = \frac{\Delta p}{p_A^*} \times \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m^\ominus} = \frac{\Delta p}{p_A^*}\frac{K_f}{M_A}$$

$$= \frac{0.0446\text{Pa}}{12532\text{Pa}} \times \frac{5.12\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.078\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= 2.33 \times 10^{-4}\text{K}$$

从上述计算结果可见，同一稀溶液，蒸气压下降，凝固点下降的数值很小，难以正确测定，而渗透压数值较大，由实测数据引进的误差较小。所以渗透压法是测定物质摩尔质量较为正确的方法。

**例 9** 有一密闭、恒温(298.15K) 的抽空容器，左边盛纯水，

右边盛一含不挥发物溶质($x_B = 0.001$)的理想稀溶液,中间为一能透过水的半透膜。达渗透平衡时,左右液面高度差为 $\Delta h$,左方纯水液面的蒸气压 $p^*_{H_2O}(298.15K)$ 为 3.167kPa,右方液面上的气相压力为溶液中水的分压 $p_{H_2O}$,根据拉乌尔定律,$p^*_{H_2O}$ 大于 $p_{H_2O}$,又根据力学平衡原理,同一容器内压力应该处处相等,则水汽必然从左方流向右方且凝聚于右方溶液中,直至左方纯水全部消失,渗透平衡将遭到破坏。从而得到下述推论:在密闭容器内不能形成渗透平衡,请判断这一推论正确与否,并剖析原因。

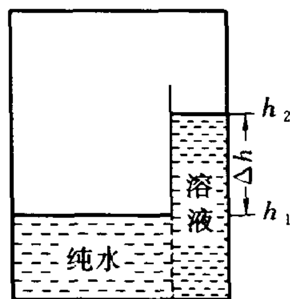



图 4-1

**解** 根据拉乌尔定律右方液面上的蒸气压数值为:

$$p_{H_2O} = p^*_{H_2O}x_{H_2O} = 3.167\text{kPa} \times (1 - 0.001)$$
$$= 3.16383\text{kPa} \tag{1}$$

达渗透平衡时右方液面上升高度 $h$ 可按稀溶液依数性公式计算:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{H_2O,m}}\ln x_{H_2O} \approx -\frac{RT}{V_m(H_2O)}\ln(1 - x_B)$$
$$= -\frac{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.15\text{K})}{18.02\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}\ln(1 - 0.001)$$
$$= 1.37628\times 10^5\text{Pa}$$

右方液面上升高度 $h$ 为

$$h = \Pi/\rho g = \frac{1.37628\times 10^5\text{Pa}}{(10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})(9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2})} = 14.0437\text{m}$$

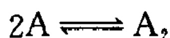
由此可见,浓度为 0.001 稀溶液在 298.15K 达渗透平衡时液面上升高度为 14m 水柱,近乎 5 层楼的高度,这一高度在重力场中就不能忽略重力场的影响了。在物化教科书中所述的热力学四大平衡中的力学平衡原理指出:体系内部不存在不平衡的力即体系内部压力处处相等。该原理是建筑在能量守恒只考虑内能,仅仅对

宏观静止体系、无外力场（如重力场、电磁场、离心力场等）存在前提下得到的结论。而在高差相距 14m 的体系中就不能忽略重力场的影响了，在重力场中压力随高度分布应满足玻兹曼公式。图 4-1 中左方纯水水面上高度为 $h_2$ 处的蒸气压力为：

$$
\begin{aligned}
p_{H_2O}(h_2) &= p_{H_2O}(h_1)\exp(-Mgh/RT) \\
&= p^*_{H_2O}(298.15\text{K})\exp(-Mgh/RT) \\
&= 3.167\text{kPa}\ \exp\Big[-\frac{1}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.15\text{K})} \\
&\quad \times (18.02\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2})(14.0437\text{m})\Big] \\
&= 3.16383\text{kPa} \qquad (2)
\end{aligned}
$$

比较（2）式结论与（1）式结论完全相同。说明在高度 $h_2$ 处，左方纯水的蒸气压力与右方液面上的蒸气压力完全相同。这是一个重力场中的热力学平衡体系，包括了热平衡、力学平衡、相平衡和渗透平衡，虽然不同高度处压力不等，但因为是平衡分布，所以不会产生气体流动，也就不会影响渗透平衡了。

**例 10** 某一稀溶液组成为在 1kg 溶剂中含 $m$mol 溶质 A，溶剂的沸点升高常数为 $K_b$，该溶质 A 在溶液中发生二聚反应：

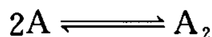


$$2A \rightleftharpoons A_2$$

则该反应的平衡常数 $K$ 为

$$K = \frac{K_b(K_b m - \Delta T_b)}{(2\Delta T_b - K_b m)^2}$$

**解** 设平衡时溶液中含 $x$mol$A_2$。



$$2A \rightleftharpoons A_2$$

$$
\begin{array}{llll}
t=0 & m & 0 & \\
t=t_{平} & m-2x & x & \sum_{\text{II}} n_B = m-x
\end{array}
$$

沸点升高值 $\Delta T_b$ 与溶液中溶质粒子总数的关系为：

$$\Delta T_b = K_b(m-x)$$

$$x = m - \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

$$m - 2x = m - 2\left(m - \frac{\Delta T_b}{K_b}\right) = 2\frac{\Delta T_b}{K_b} - m$$

$$K = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{x}{(m-2x)^2} = \frac{m - \Delta T_b/K_b}{(2\Delta T_b/K_b - m)^2}$$

$$= \frac{K_b(K_b m - \Delta T_b)}{(2\Delta T_b - K_b m)^2}$$

**例 11** 在 291K 时甲胺在水中的溶解度比在 $CHCl_3$ 中大 8.49 倍，在 $10^{-3}m^3$ 含甲胺的氯仿溶液中

(*a*) 如果每次用 $0.2 \times 10^{-3}m^3$ 水萃取 4 次；

(*b*) 如果每次用 $0.4 \times 10^{-3}m^3$ 水萃取 2 次，问上述二种情况下留剩下来的甲胺的质量分数分别为多少？

**解** 设体积为 $V_1$ 的溶液中含有溶质的质量为 $W$，若萃取 $n$ 次，每次都用 $V_2$ 的新鲜溶剂，则最后在原溶液中留剩溶质的质量为 $W_n$，设分配系数 $K$ 为甲胺在氯仿层中的浓度与甲胺在水中的浓度之比：

$$K = \frac{c_{CHCl_3}}{c_{H_2O}} = \frac{1}{8.49 + 1} = 0.1054$$

$$\frac{W_1}{W} = \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}$$

$$\frac{W_n}{W} = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n$$

(*a*) $$\frac{W_4}{W} = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^4$$

$$= \left[\frac{0.1054(1 \times 10^{-3}m^3)}{0.1054(1 \times 10^{-3}m^3) + 0.2 \times 10^{-3}m^3}\right]^4$$

$$= 0.01419$$

(*b*) $$\frac{W_2}{W} = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^2$$

$$= \left[\frac{0.1054(1 \times 10^{-3}m^3)}{0.1054(1 \times 10^{-3}m^3) + 0.4 \times 10^{-3}m^3}\right]^2$$

$= 0.0435$

## 三　习题解答

**1.** 在 298.15K 时，有 0.1kg 9.47%（质量分数）的硫酸溶液，其密度为 $1.0603 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。在该温度下纯水的密度为 $997.1 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。求(1) 质量摩尔浓度($m$)；(2) 物质的量浓度($c$)；(3) $H_2SO_4$ 的物质的量分数($x$)。

**解**　(1)
$$m = \frac{9.47\% \times 0.1\text{kg}/M_{H_2SO_4}}{(100 - 9.47) \times 10^{-3}\text{kg}}$$
$$= \frac{0.00947\text{kg}/(0.09808\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.09053\text{kg}}$$
$$= 1.067\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2)
$$c = \frac{n_{H_2SO_4}}{V} = \frac{W_{H_2SO_4}/M_{H_2SO_4}}{W_{\text{sln}}/\rho_1}$$
$$= \frac{9.47\% \times 0.1\text{kg}/(0.09808\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.1\text{kg}/1.0603 \times 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$
$$= 1.024\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3)
$$x = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}}$$
$$= (0.00947\text{kg}/0.09808\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \div [(0.00947\text{kg}/0.09808\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) + (0.09053\text{kg}/0.01802\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})]$$
$$= 0.01886$$

**2.** 若用 $x$ 代表物质的量分数，$m$ 代表质量摩尔浓度，$c$ 代表物质的量浓度。

(1) 证明这三种浓度表示法之间有如下的关系：
$$x_B = \frac{c_B M_B}{\rho - c_B(M_B - M_A)} = \frac{m_B M_A}{1.0 + m_B M_A}$$
式中 $\rho$ 为溶液的密度，$M_A$、$M_B$ 分别代表溶剂和溶质的摩尔质量。

(2) 证明当溶液很稀时，有如下的关系：

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho_A} = m_B M_A$$

(3) 说明何故$\frac{dx}{dT}=0$，$\frac{dm}{dT}=0$，而$\frac{dc}{dT}\neq 0$（即物质的量分数、质量摩尔浓度与温度无关，而物质的量浓度与温度有关）。

**解** (1) 以 $1m^3$ 溶液为基准

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{c_B V}{c_B V + n_A}$$

$$= \frac{c_B}{c_B + \frac{1}{V}(W_A/M_A)}$$

$$= \frac{c_B}{c_B + \frac{1}{V}\left(\frac{\rho V - n_B M_B}{M_A}\right)}$$

$$= \frac{c_B M_A}{\rho - c_B(M_B - M_A)}$$

以 1kg 溶剂为基准

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{m_B W_A}{m_B W_A + W_A/M_A}$$

$$= \frac{m_B M_A}{m_B M_A + 1.0}$$

(2) 当溶液很稀时，$c_B \to 0$，$\rho \to \rho_A$，$m_B \to 0$

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho_A} = m_B M_A$$

(3) 因为质量和物质的量与温度无关，所以$\frac{dx}{dT}=0$，$\frac{dm}{dT}=0$，

而体积与温度有关，所以$\frac{dc}{dT}\neq 0$

**3.** 在 301.2K 和 $p^\ominus$ 压力下，使干燥空气 $0.025dm^3$ 通入水中，然后在水面上收集。若忽略空气在水中的溶解，已知 301.2K 时，$p_{H_2O} = 3733Pa$，求

(1) 若使收集的气体体积仍为 $0.025dm^3$，问其压力为若干？

(2) 若压力为 $p^{\ominus}$，问气体的体积为若干？

**解**　(1) $p_1 = 101325\text{Pa} + 3733\text{Pa} = 105058\text{Pa}$

(2) $p_1V_1 = p_2V_2$

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = \frac{105058\text{Pa} \times 0.025\text{dm}^3}{101325\text{Pa}}$$

$$= 0.02592\text{dm}^3$$

**4.** 在 413.15K 时，纯 $C_6H_5Cl$ 和纯 $C_6H_5Br$ 的蒸气压分别为 125.238kPa 和 66.104kPa。假定两液体组成理想溶液，若有一混合液，在 413.15K、101.325kPa 下沸腾，试求该溶液的组成，以及在此情况下，液面上蒸气的组成。

**解**　令 A 为 $C_6H_5Cl$，B 为 $C_6H_5Br$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

$$= p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101325\text{Pa} - 66104\text{Pa}}{125238\text{Pa} - 66104\text{Pa}} = 0.5956$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.4044$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{(125238\text{Pa})0.5956}{101325\text{Pa}} = 0.7362$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.2638$$

**5.** 液体 A 与液体 B 形成理想溶液。在 343.15K 时，1mol A 和 2mol B 所成溶液的蒸气压为 50.663kPa，若在溶液中再加入 3mol A，则溶液的蒸气压增加到 70.928kPa，试求：

(1) $p_A^*$ 和 $p_B^*$。

(2) 对第一种溶液，气相中 A、B 的摩尔分数各为若干？

**解**　(1) $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

$$50.663\text{kPa} = p_A^* \frac{1}{3} + p_B^* \frac{2}{3} \tag{1}$$

$$70.928\text{kPa} = p_A^* \frac{2}{3} + p_B^* \frac{1}{3} \tag{2}$$

联立(1)、(2) 二式得

$p_A^* = 91.19\text{kPa} \quad p_B^* = 30.40\text{kPa}$

(2) $y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{91.19\text{kPa} \times \frac{1}{3}}{50.663\text{kPa}} = 0.6$

$y_B = 1 - y_A = 0.4$

**6.** 苯和甲苯在 293.15K 时蒸气压分别为 9.958 和 2.973kPa，今以等质量的苯和甲苯在 293.15K 时相混合，试求(1) 苯和甲苯的分压力；(2) 液面上蒸气的总压力(设溶液为理想溶液)。

**解** (1) 设苯和甲苯的质量均为 W。

$$x_{苯} = \frac{W/M_{苯}}{W/M_{苯} + W/M_{甲苯}}$$

$$= \frac{W/78.11\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(W/78.11\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) + (W/92.13\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}$$

$$= 0.541$$

$x_{甲苯} = 1 - x_{苯} = 0.459$

$p_{苯} = p_{苯}^* x_{苯} = (9.958\text{kPa}) \times 0.541 = 5.387\text{kPa}$

$p_{甲苯} = p_{甲苯}^* x_{甲苯} = (2.973\text{kPa}) \times 0.459 = 1.365\text{kPa}$

(2) $p = p_{苯} + p_{甲苯} = 6.752\text{kPa}$

**7.** 在 293.15K 时，当 $O_2$、$N_2$、Ar 的压力分别为 101.325kPa 时，每 1.0kg 水中分别能溶解 $O_2$ $3.11 \times 10^{-2}\text{dm}^3$；$N_2$ $1.57 \times 10^{-2}\text{dm}^3$；Ar $3.36 \times 10^{-2}\text{dm}^3$。今在 293.15K、$p^\ominus$ 压力下，使空气与水充分振摇，使之饱和。然后将水煮沸，收集被赶出的气体，使之干燥。求所得干燥气中各气体的摩尔分数。假定空气组成的摩尔百分数为：$N_2$ 78.0%，$O_2$ 21.0%，Ar 0.94%，其它组分如 $CO_2$ 等忽略不计。

**解** 设 $O_2$、$N_2$、Ar 的压力分别为 $p^\ominus$ 时，每 1.0kg 水中分别能溶解气体的物质的量为 $n_{O_2}$、$n_{N_2}$、$n_{Ar}$，收集得到的干燥空气中各气体的物质的量为 $n'_{O_2}$、$n'_{N_2}$ 和 $n'_{Ar}$，空气组成为 78% $N_2$，21 %$O_2$ 和 0.94% Ar。

依据亨利定律 $p_B = k_B n_B$

$$\begin{cases} p^\ominus = k_{O_2} n_{O_2} \\ 0.21 \times p^\ominus = k_{O_2} n'_{O_2} \end{cases} \Rightarrow n'_{O_2} = 0.21 n_{O_2}$$

$$\begin{cases} p^\ominus = k_{N_2} n_{N_2} \\ 0.78 \times p^\ominus = k_{N_2} n'_{N_2} \end{cases} \Rightarrow n'_{N_2} = 0.78 n_{N_2}$$

$$\begin{cases} p^\ominus = k_{Ar} n_{Ar} \\ 0.0094 \times p^\ominus = k_{Ar} n'_{Ar} \end{cases} \Rightarrow n'_{Ar} = 0.0094 n_{Ar}$$

因为 $pV = nRT$

所以 $n_{O_2} = p^\ominus \times 3.11 \times 10^{-5}\text{m}^3/RT$

$$n'_{O_2} = 0.21 n_{O_2} = 0.21(p^\ominus \times 3.11 \times 10^{-5}\text{m}^3/RT)$$

$$n_{N_2} = p^\ominus \times 1.57 \times 10^{-5}\text{m}^3/RT$$

$$n'_{N_2} = 0.78 n_{N_2} = 0.78(p^\ominus \times 1.57 \times 10^{-5}\text{m}^3/RT)$$

$$n_{Ar} = p^\ominus \times 3.36 \times 10^{-5}\text{m}^3/RT$$

$$n'_{Ar} = 0.0094 n_{Ar} = 0.0094(p^\ominus \times 3.36 \times 10^{-5}\text{m}^3/RT)$$

则 $x'_{O_2} = \dfrac{n'_{O_2}}{n'_{O_2} + n'_{N_2} + n'_{Ar}} = 0.342$

$$x'_{N_2} = \frac{n'_{N_2}}{n'_{O_2} + n'_{N_2} + n'_{Ar}} = 0.641$$

$$x'_{Ar} = \frac{n'_{Ar}}{n'_{O_2} + n'_{N_2} + n'_{Ar}} = 0.017$$

**8.** 若气体的状态方程式为 $pV_m(1 - \beta p) = RT$，求其逸度的表示式。

**解** 对纯物

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad d\mu = V_m dp$$

对纯实际气体：

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT\ln(f/p^\ominus)$$

温度恒定时

$$d\mu = RT\mathrm{d}\ln f/p^\ominus$$

$$\int_{f^*}^{f} RT\mathrm{d}\ln(f/p^\ominus) = \int_{p^*}^{p} V_m \mathrm{d}p = \int_{p^*}^{p} \frac{RT}{p(1-\beta p)}\mathrm{d}p$$

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = RT\int_{p^*}^{p}\left(\frac{1}{p} + \frac{\beta}{1-\beta p}\right)\mathrm{d}p$$

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = RT\left(\ln\frac{p}{p^*} - \ln\frac{1-\beta p}{1-\beta p^*}\right)$$

当 $p^* \to 0$ 时，$f^* \to p^* \quad 1 - \beta p^* \approx 1$

$$\ln f = \ln p - \ln(1-\beta p) = \ln\frac{p}{1-\beta p}$$

$$f = \frac{p}{1-\beta p}$$

*9. 在 473.15K、1013.25kPa 时，设 $NH_3$ 气服从范德华方程式，范德华气体常数 $a = 0.423\mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$，$b = 3.71 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$。求 $NH_3$ 的逸度为多少？

**解** $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad d\mu = V_m\mathrm{d}p$

$$\int_{f^*}^{f} RT\mathrm{d}\ln f/p^\ominus = \int_{p^*}^{p} V_m\mathrm{d}p; RT\ln\frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^{p} V_m\mathrm{d}p \qquad (1)$$

$$\int_{p^*}^{p} V_m\mathrm{d}p = pV_m\Big|_{p^*V_m^*}^{pV_m} - \int_{V_m^*}^{V_m} p\mathrm{d}V$$

$$= pV_m - p^*V_m^* - \int_{V_m^*}^{V_m} p\mathrm{d}V$$

$$= pV_m - RT - \int_{V_m^*}^{V_m} p\mathrm{d}V \qquad (2)$$

式中 $V^*$ 是在极低压力 $p^*$ 时的极大体积，$p^*V_m^*$ 应符合理想气体状态方程 $p^*V_m^* = RT$。

Van der Waals 气体状态方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$pV_m - RT = RT \cdot \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT$$

$$= RT\left(\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{V_m - b}{V_m - b}\right) - \frac{a}{V_m}$$

$$= RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \qquad (3)$$

$$\int_{V_m^*}^{V_m} p\mathrm{d}V = \int_{V_m^*}^{V_m}\left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)\mathrm{d}V$$

$$= RT\ln\frac{V_m - b}{V_m^* - b} + a\left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m^*}\right)$$

$$\approx RT\ln\frac{V_m - b}{V_m^*} + \frac{a}{V_m} \quad (因为 V_m^* \to \infty)$$

$$= RT\ln\left(\frac{V_m - b}{RT}p^*\right) + \frac{a}{V_m} \qquad (4)$$

将(2)、(3)、(4) 式代入(1) 式得：

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = pV_m - RT - \int_{V_m^*}^{V_m} p\mathrm{d}V$$

$$= \left(RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}\right) - \left[RT\ln\left(\frac{V_m - b}{RT}p^*\right) + \frac{a}{V_m}\right]$$

$$= RT\left[\frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} - \ln\left(\frac{V_m - b}{RT}p^*\right)\right]$$

当 $p^* \to 0$ 时 $f^* \to p^*$

$$\ln f = \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} - \ln\frac{V_m - b}{RT} \qquad (5)$$

上式为 Van der Waals 气体的逸度表示式。

当 $NH_3$ 的 $T = 473.15\text{K}$，$p = 1013.25\text{kPa}$ 时，$NH_3$ 的体积通过 Van der Waals 方程获得。

$$\left(1013250\text{Pa} + \frac{0.423\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{V_m^2}\right)\times$$

$$(V_m - 3.71\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= (8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(473.15\text{K})$$

$$V_m = 3.81\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$NH_3$ 的逸度用式(5) 计算

$$f = \exp\left[\frac{3.71\times10^{-5}\text{m}^3}{3.81\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}-3.71\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}} - \frac{2\times0.423\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(473.15\text{K})(3.81\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})} - \ln\frac{3.81\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}-3.71\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(473.15\text{K})}\text{Pa}^{[1]}\right]\text{Pa}^{[2]}$$

$$= \exp[9.833\times10^{-3} - 0.056446 - 13.857]\text{Pa} = \exp[13.81]\text{Pa}$$

$$= 9.95\times10^5\text{Pa} \quad ①$$

**10.** 在 298.15K 时,等物质的量的 A 和 B 形成理想溶液,试求 $\Delta_{\text{mix}}V$,$\Delta_{\text{mix}}H$,$\Delta_{\text{mix}}U$,$\Delta_{\text{mix}}S$ 和 $\Delta_{\text{mix}}G$。

**解** $\Delta_{\text{mix}}V = 0 \qquad \Delta_{\text{mix}}H = 0$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}}$$

$$= (8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.15\text{K})2n\ln\frac{1}{2}$$

$$= -3436n\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}} = 11.53n\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**11.** 对理想溶液,试证明:

$$\left(\frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_T = 0;\left\{\frac{\partial\left(\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{T}\right)}{\partial T}\right\}_p = 0$$

**解** 理想溶液

$$\left(\frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}(RT\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}})_T = 0$$

$$\left\{\frac{\partial\left(\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{T}\right)}{\partial T}\right\}_p = \frac{\partial}{\partial T}\{R\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}}\}_p = 0$$

**12.** 在 298.2K 时,要从下列混合物中分出 1mol 的纯 A,试计算最

---

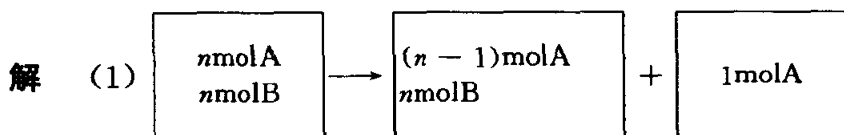
① 注[1]Pa 为 $p^*$ 的量纲,[2]Pa 为 $f^*$ 的量纲

少必须作功的值。

(1) 大量的 A 和 B 的等物质的量混合物；

(2) 含 A 和 B 物质的量各为 2mol 的混合物。

**解** (1)




$\Delta G_{T,p} \leqslant -W_f$

$\Delta G = G_{后} - G_{前} = \sum n_B G_{B,m}(后) - \sum_B n_B G_{B,m}(前)$

$= [(n-1)\mu_A + n\mu_B + \mu_A^*] - [n\mu_A + n\mu_B]$

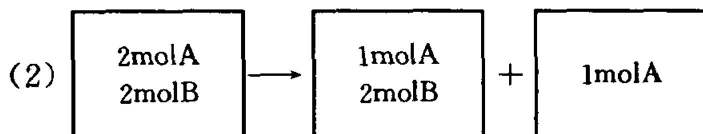
$= \mu_A^* - \mu_A = -RT\ln x_A$

$= (-8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})\ln 0.5$

$= 1717\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$W_f = -\Delta G = -1717\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2)




$\Delta G = G_{后} - G_{前} = \sum n_B \mu_B(后) - \sum n_B \mu_B(前)$

$= (1\text{mol}\,\mu'_A + 2\text{mol}\,\mu'_B + 1\text{mol}\,\mu_A^*)$

$\quad - (2\text{mol}\,\mu_A + 2\text{mol}\,\mu_B)$

$= [1\text{mol}(\mu_A^* + RT\ln\frac{1}{3}) + 2\text{mol}(\mu_B^* + RT\ln\frac{2}{3}) +$

$1\text{mol}\,\mu_A^*] - [2\text{mol}(\mu_A^* + RT\ln\frac{1}{2}) +$

$2\text{mol}(\mu_B^* + RT\ln\frac{1}{2})]$

$= 1\text{mol}RT\ln\left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^2 2^4$

$= 1\text{mol}(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K})\ln 2.37$

$= 2138\text{J}$

$W_f = -\Delta G = -2138\text{J}$

**13.** 证明当稀溶液中含有不挥发性溶质时，溶液的沸点上升值可用下式表示

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

式中 $m_B$ 代表溶质 B 的质量摩尔浓度。

**解**　定压下，稀溶液达沸点时，气液平衡，溶剂 A 在二相中的化学势相等：

$$\mu_A^l(T, p, x_A) \rightleftharpoons \mu_A^g(T, p)$$

若溶液浓度改变 $dx_A$，则沸点相应改变 $dT$，重新达二相平衡：

$$\mu_A^l(T + dT, p, x_A + dx_A) = \mu_A^g(T + dT, p)$$

$$d\mu_A^l = d\mu_A^g$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial T}\right)_{p,x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial x_A}\right)_{T,p} dx_A$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_A^g}{\partial T}\right)_p dT - S_{A,m}^l dT + \frac{RT}{x_A} dx_A$$

$$= -S_m^g(A) dT - \frac{RT}{x_A} dx_A$$

$$= [S_m^g(A) - S_{A,m}^l] dT$$

$$\approx \frac{\Delta_{vap} H_m(A)}{T} dT$$

$$-\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_b^*}^{T_b} \frac{\Delta_{vap} H_m(A)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

若温度变化不大 $\Delta_{vap} H_m$ 可视为常数

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{vap} H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b}\right)$$

$$\approx \frac{\Delta_{vap} H_m(A)}{R} \frac{\Delta T_b}{(T_b^*)^2}$$

在稀溶液中，$x_B$ 很小

$$-\ln x_A = -\ln(1 - x_B) \approx x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m}\frac{n_B}{n_A} = \left(\frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m(A)}M_A\right)\frac{n_B}{W_A}$$

令 $K_b = \dfrac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m(A)}M_A$

则 $\Delta T_b = K_b m_B$

**14.** 在 293.15K 时，乙醚的蒸气压为 58.95kPa，今在 0.10kg 乙醚中溶入某非挥发性有机物质 0.01kg，乙醚的蒸气压降低到 56.79kPa，试求该有机物的摩尔质量。

**解** $p_A = p_A^*(1 - x_B)$

$$x_B = 1 - \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\frac{W_B/M_B}{(W_B/M_B) + (W_A/M_A)} = 1 - \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\frac{0.01\text{kg}/M_B}{(0.01\text{kg}/M_B) + (0.1\text{kg}/0.07411\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}$$

$$= 1 - \frac{56.79\text{kPa}}{58.95\text{kPa}}$$

$$M_B = 0.195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**15.** 若 $\Delta_{fus}H_m = a + bT + cT^2 + dT^3$，请推导出 $\ln x_A$、$T_f$ 和 $T_f^*$ 之间的关系。其中 $a$、$b$、$c$、$d$ 为常数，$x_A$ 表示溶剂的摩尔分数。

**解** 设压力 $p$ 时，溶液的凝固点为 $T$，A 为溶剂，此时两相平衡

$$\mu_A^l(T,p,x_A) = \mu_A^s(T,p)$$

在定压下当溶液浓度有 $dx_A$ 变化时，凝固点相应也有 $dT$ 变化，重新建立平衡。

$$\mu_A^l(T + dT, p, x_A + dx_A) = \mu_A^s(T + dT, p)$$

$$d\mu_A^l = d\mu_A^s$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial T}\right)_{p,x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial x_A}\right)_{T,p} dx_A$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_A^s}{\partial T}\right)_p dT$$

$$-S_{A,m}^l dT + \frac{RT}{x_A} dx_A = -S_m^s(A) dT$$

$$\frac{RT}{x_A} dx_A = [S_{A,m}^l - S_m^s(A)] dT \approx \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{T} dT$$

$$\frac{dx_A}{x_A} = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{RT^2} dT$$

$$= \frac{1}{R}\left(\frac{a + bT + cT^2 + dT^3}{T^2}\right) dT$$

$$\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \frac{1}{R}\int_{T_f^*}^{T_f}\left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c + dT\right) dT$$

$$\ln x_A = \frac{1}{R}\left\{a\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) + b\ln\frac{T_f}{T_f^*} + c(T_f - T_f^*) + \frac{d}{2}[T_f^2 - (T_f^*)^2]\right\}$$

**16.** 设某一新合成的有机化合物($x$),其中含碳 63.2%,氢 8.8%,其余的是氧(均为质量分数)。今将该化合物 $7.02 \times 10^{-5}$kg 溶于 $8.04 \times 10^{-4}$kg 樟脑中,凝固点比纯樟脑低 15.3K,求 $x$ 的摩尔质量及其化学式。(樟脑的 $K_f$ 值较大,为 40K · mol$^{-1}$ · kg,因此溶质的用量虽少,但 $\Delta T_f$ 仍较大,相对于沸点升高的实验,其准确度较高)

**解** $\Delta T_f = K_f m_B = K_f \dfrac{W_B/M_B}{W_A}$

$$M_B = \frac{K_f \cdot W_B}{\Delta T_f W_A} = \frac{(40\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})(7.02 \times 10^{-5}\text{kg})}{(15.3\text{K})(8.04 \times 10^{-4}\text{kg})}$$

$$= 0.2283\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该化合物的碳、氢、氧的原子数比值为:

$$\text{C:H:O} = \frac{63.2\%}{0.012\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{8.8\%}{0.001\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{28\%}{0.016\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 3:5:1$$

则：$n[3\times 0.012\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}+5\times 1\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}+1\times 16\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}]$

$=0.2283\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$

$n=4$

该化合物的化学式为 $C_{12}H_{20}O_4$。

**17.** $1.22\times 10^{-2}$kg 苯甲酸，溶于 0.10kg 乙醇后，使乙醇的沸点升高了 1.13K，若将 $1.22\times 10^{-2}$kg 苯甲酸溶于 0.10kg 苯中，则苯的沸点升高 1.36K。计算苯甲酸在两种溶剂中的摩尔质量。计算结果说明什么问题。(沸点升高常数可从表上查阅)

**解**　在乙醇中 $K_b=1.19\mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$

$$\Delta T_b=K_b m_B=K_b\frac{W_B}{M_B W_A}$$

$$M_B=\frac{K_b W_b}{\Delta T_b W_A}=\frac{(1.19\mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}})(0.0122\mathrm{kg})}{(1.13\mathrm{K})(0.10\mathrm{kg})}$$

$$=0.128\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

在苯中 $K_b=2.60\mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$

$$M_B=\frac{K_b W_B}{\Delta T_b W_A}$$

$$=\frac{(2.60\mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}})(0.0122\mathrm{kg})}{(1.36\mathrm{K})(0.10\mathrm{kg})}$$

$$=0.233\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

上述计算结果说明，苯甲酸在苯中以双分子缔合。

**18.** 以下列数据用三种不同的方法求 $CS_2$ 的摩尔沸点升高常数。

(1) $3.20\times 10^{-3}$kg 的萘($C_{10}H_8$)溶于 $5.0\times 10^{-2}$kg 的 $CS_2$ 中，溶液的沸点较纯溶剂高 1.17K。

(2) 根据 $CS_2$ 的蒸气压与温度的关系曲线，知道在 101325Pa 及其沸点 319.45K 时，$CS_2$ 的蒸气压随温度变化的比率为 $3293\mathrm{Pa\cdot K^{-1}}$。

(3) $1\times 10^{-3}$kg 的 $CS_2$ 在沸点 319.45K 时的汽化热为 351.9J。

**解** (1) $\Delta T_b = K_b m_B = K_b \dfrac{W_B}{M_B W_A}$

$$K_b = \frac{\Delta T_b M_B W_A}{W_B}$$

$$= \frac{(1.17\text{K})(0.128\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(0.050\text{kg})}{3.20\times10^{-3}\text{kg}}$$

$$= 2.34\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 单组分体系两相平衡时，克拉贝龙方程式

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m} \approx \frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(\text{g})} = \frac{\Delta_{vap}H_m p}{R(T_b^*)^2}$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m}M_A = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}p\cdot M_A$$

$$= \frac{1}{3293\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}}(101325\text{Pa})(0.07613\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 2.342\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $K_b = \dfrac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m}M_A$

$$= \frac{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(319.45\text{K})^2 M_A}{3.519\times10^5\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\times M_A}$$

$$= 2.411\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**19.** (1) 求 4.40% 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$) 的水溶液，在 300.2K 时的渗透压。(2) 若将溶液与水用半透膜隔开，试问在溶液的一方需要多高的水柱才能使之平衡。(溶液的密度为 $1.015\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

**解** (1) 以 0.1kg 溶液为基准

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = \frac{W_B}{M_B}\frac{RT}{(W/\rho)}$$

$$= \frac{(0.1\text{kg})4.40\%}{0.1801\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(300.2\text{K})}{0.1\text{kg}/1.015\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}$$

$$= 6.189 \times 10^5 \text{Pa}$$

(2) $(\rho gh)_{H_2O} = (\rho gh)_{Hg}$

$$h_{H_2O} = \frac{(\rho h)_{Hg}}{\rho_{H_2O}}$$

$$= \frac{(13.6 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})\left(\dfrac{6.189 \times 10^5 \text{Pa}}{101325 \text{Pa}}\right)(0.76 \text{m})}{10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 63.14 \text{m}$$

**20.** (1) 人类血浆的凝固点为 272.65K(−0.5℃)，求 310.15K(37℃)时血浆的渗透压。

(2) 血浆的渗透压在 310.15K(37℃)时为 729.54kPa，计算葡萄糖等渗透溶液的质量摩尔浓度。(设血浆密度为 $1 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

**解** (1) 水的 $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.5 \text{K}}{1.86 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 0.2688 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

血浆为稀液，视溶液密度为纯水密度，以 1kg 稀溶液为基准。

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = \frac{m_B}{1 \text{kg}/\rho} RT$$

$$= \frac{0.2688 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{1 \text{kg}/10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} (8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (310.15 \text{K})$$

$$= 6.93 \times 10^5 \text{Pa}$$

(2) 以 1kg 稀溶液为基准

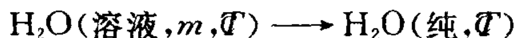
$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = \frac{m_B}{1 \text{kg}/\rho} RT$$

$$m_B = \frac{\Pi (1 \text{kg}/\rho)}{RT}$$

$$= \frac{(729540 \text{Pa})(1 \text{kg}/10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}{(8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(310.15 \text{K})}$$

$= 0.2829\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

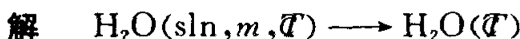
**21.** 浓度为$m$的NaCl溶液，其渗透压为202.65kPa，计算下述过程的$\Delta\mu$。



$$H_2O(\text{溶液}, m, T) \longrightarrow H_2O(\text{纯}, T)$$

设溶液密度为$1.0\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$。

**解**



$$H_2O(\text{sln}, m, T) \longrightarrow H_2O(T)$$

$$\Delta\mu = \mu^*_{H_2O} - \mu_{H_2O} = -RT\ln x_{H_2O}$$

$$= V_{H_2O,m}\pi \approx V_m(H_2O)\pi$$

$$= (18.02 \times 10^{-6}\text{m}^{-3})(202650\text{Pa})$$

$$= 3.652\text{J}$$

**22.** 某水溶液含有非挥发性溶质，在271.65K时凝固，求：

(1) 该溶液的正常沸点。

(2) 在298.15K时的蒸气压（该温度时纯水的蒸气压为3.178kPa）。

(3) 298.15K时的渗透压（假定溶液是理想的）。

**解** (1) 查表得水的$K_b = 0.52\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_f = 1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta T_f = 273.15\text{K} - 271.65\text{K} = 1.5\text{K}$$

$$\Delta T_f = K_f m_B \qquad \Delta T_b = K_b m_B$$

$$\frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b}$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = T_b^* + \frac{K_b}{K_f}\Delta T_f$$

$$= 373.15\text{K} + \frac{0.52\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}(1.5\text{K})$$

$$= 373.57\text{K}$$

(2) $\Delta T_f = K_f m_B$

$$m_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.5\text{K}}{1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.806\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x_B = \frac{0.806\text{mol}}{0.806\text{mol} + 1\text{kg}/0.01802\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.0143$$

$$p_A = p_A^*(1 - x_B) = 3178\text{Pa}(1 - 0.0143) = 3133\text{Pa}$$

(3) 以 1kg 稀溶液为基准

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \frac{m_B RT}{10^{-3}\text{m}^3}$$

$$= \frac{(0.806\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.15\text{K})}{10^{-3}\text{m}^3}$$

$$= 1.998 \times 10^6\text{Pa}$$

**23.** 三氯甲烷(A)和丙酮(B)所成的溶液,若液相的组成为 $x_B = 0.713$,则在 301.35K 时的总蒸气压为 29.39kPa,在蒸气中 $y_B = 0.818$。已知在该温度时,纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57kPa,试求:

(1) 混合液中三氯甲烷的活度。

(2) 三氯甲烷的活度系数。

**解** (1) $a_A = \dfrac{p_A}{p_A^*} = \dfrac{p(1 - y_B)}{p_A^*}$

$$= \frac{29390\text{Pa}(1 - 0.818)}{29570\text{Pa}}$$

$$= 0.1809$$

(2) $\gamma_A = \dfrac{a_A}{x_A} = \dfrac{0.1809}{1 - 0.713} = 0.630$

**24.** 288.15K 时,1mol NaOH 溶在 4.559mol $H_2O$ 中所成溶液的蒸气压为 596.5Pa。在该温度下,纯水的蒸气压为 1705Pa,求:

(1) 溶液中水的活度等于多少?

(2) 在溶液中和在纯水中,水的化学势相差多少?

**解** (1) $a_{H_2O} = \dfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} = \dfrac{596.5\text{Pa}}{1705\text{Pa}} = 0.3498$

(2) $H_2O$(溶液) → $H_2O$(纯水)

$$\Delta\mu = \mu_{H_2O}^* - (\mu_{H_2O}^* + RT\ln a_{H_2O})$$

$$= -RT\ln a_{H_2O}$$

$= (-8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(288.15\text{K})\ln 0.3498$

$= 2516\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

**25.** 在 300K 时，液态 A 的蒸气压为 37.33kPa，液态 B 的蒸气压为 22.66kPa，当 2mol A 和 2mol B 混合后，液面上蒸气的压力为 50.66kPa，在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60。假定蒸气为理想气体，求：

(1) 求溶液中 A 和 B 的活度。

(2) 求溶液中 A 和 B 的活度系数。

(3) 求 $\Delta_{\text{mix}}G$。

(4) 若溶液是理想溶液，则 $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$ 的值为多少？

**解** $a_{\text{A}} = \dfrac{p_{\text{A}}}{p_{\text{A}}^*} = \dfrac{py_{\text{A}}}{p_{\text{A}}^*} = \dfrac{(50660\text{Pa})\times 0.6}{37330\text{Pa}} = 0.8143$

$$a_{\text{B}} = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{B}}^*} = \frac{py_{\text{B}}}{p_{\text{B}}^*} = \frac{50660\text{Pa}}{22660\text{Pa}}\times 0.4 = 0.8943$$

(2) $\gamma_{\text{A}} = \dfrac{a_{\text{A}}}{x_{\text{A}}} = \dfrac{0.8143}{0.5} = 1.63$

$$\gamma_{\text{B}} = \frac{a_{\text{B}}}{x_{\text{B}}} = \frac{0.8943}{0.5} = 1.79$$

(3) $\Delta_{\text{mix}}G = RT(n_{\text{A}}\ln a_{\text{A}} + n_{\text{B}}\ln a_{\text{B}})$

$= (8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(300\text{K})\times$

$(2\text{mol}\ln 0.8143 + 2\text{mol}\ln 0.8943)$

$= -1582\text{J}$

(4) $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RT(n_{\text{A}}\ln x_{\text{A}} + n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}})$

$= (8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(300\text{K})\times$

$(2\text{mol}\ln 0.5 + 2\text{mol}\ln 0.5)$

$= -6915\text{J}$

**26.** 在 293.15K 时，某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.4。

(1) 今有该有机酸 $5\times 10^{-3}$kg 溶于 0.100dm$^3$ 水中，若每次用 0.020dm$^3$ 乙醚萃取，连续萃取两次（所用乙醚事先被水所

饱和，因此萃取时不会有乙醚溶于水)，求水中还剩有多少千克有机酸？

(2) 若一次用 $0.040dm^3$ 乙醚萃取，问在水中还剩多少有机酸？

**解** 设在 $V_1$ 溶液中含 $W$ 克溶质，若萃取 $n$ 次，每次都用 $V_2$ 新鲜溶剂，则最后原溶液中所剩溶质的量 $W_n$ 为：

$$W_n = W\left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n$$

$$(1)\ W_2 = 5 \times 10^{-3}\text{kg}\left[\frac{0.4(0.100\text{dm}^3)}{0.4(0.100\text{dm}^3) + 0.020\text{dm}^3}\right]^2 = 2.22 \times 10^{-3}\text{kg}$$

$$(2)\ W_1 = 5 \times 10^{-3}\text{kg}\left[\frac{0.4(0.100\text{dm}^3)}{0.4(0.100\text{dm}^3) + 0.040\text{dm}^3}\right] = 2.5 \times 10^{-3}\text{kg}$$

## 四 自测题

### (一) 选择题

**1.** 恒温时在A-B双液系中，若增加A组分使其分压 $p_A$ 上升，则B组分在气相中的分压 $p_B$ 将 ( )

(*a*) 上升 (*b*) 下降 (*c*) 不变 (*d*) 不确定

**2.** 已知 373K 时液体 A 的饱和蒸气压为 $10^5$Pa，液体 B 的饱和蒸气压为 $0.5 \times 10^5$Pa。设 A 和 B 构成理想溶液，则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时，在气相中 A 的摩尔分数为 ( )

(*a*) 1 (*b*) $\frac{1}{2}$ (*c*) $\frac{2}{3}$ (*d*) $\frac{1}{3}$

**3.** 273.15K、101325Pa 下，$1dm^3$ 水中能溶解 49mol 的氧或 23.5mol 氮，在标准情况下 $1dm^3$ 水中能溶解多少空气？ ( )

(*a*) 25.5mol (*b*) 28.6mol

(*c*) 96mol (*d*) 72.5mol

4. 一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B，静置足够长时间后发现 (　　)

(a) A 杯水减少，B 杯水满后不再变化

(b) A 杯变成空杯，B 杯水满后溢出

(c) B 杯水减少，A 杯水满后不再变化

(d) B 杯水减少至空杯，A 杯水满后溢出

5. 保持压力不变，在稀溶液中溶剂的化学势 $\mu$ 随温度降低而 (　　)

(a) 降低　　(b) 不变　　(c) 增大　　(d) 不确定

6. 温度为 273K，压力为 $1 \times 10^6$Pa 下液态水和固态水的化学势 $\mu(\mathrm{l})$ 和 $\mu(\mathrm{s})$ 之间的关系为 (　　)

(a) $\mu(\mathrm{l}) > \mu(\mathrm{s})$　　(b) $\mu(\mathrm{l}) = \mu(\mathrm{s})$

(c) $\mu(\mathrm{l}) < \mu(\mathrm{s})$　　(d) 无确定关系

7. 在定温定压下，溶剂 $A$ 和溶质 $B$ 形成一定浓度的稀溶液，采用不同浓度表示的话，则 (　　)

(a) 溶液中 $A$ 和 $B$ 的活度不变

(b) 溶液中 $A$ 和 $B$ 的标准化学势不变

(c) 溶液中 $A$ 和 $B$ 的活度系数不变

(d) 溶液中 $A$ 和 $B$ 的化学势值不变

8. 有一稀溶液浓度为 $m$，沸点升高值为 $\Delta T_b$，凝固点下降值为 $\Delta T_f$，则 (　　)

(a) $\Delta T_f > \Delta T_b$　　(b) $\Delta T_f = \Delta T_b$

(c) $\Delta T_f < \Delta T_b$　　(d) 无确定关系

9. 有四杯含不同溶质相同浓度 $m = 1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 的水溶液，分别测定其沸点，沸点升得最高的是 (　　)

(a) $Al_2(SO_4)_3$　　(b) $MgSO_4$

(c) $K_2SO_4$　　(d) $C_6H_5SO_3H$

10. 烧杯 A 装有 0.1kg、273K 的水，烧杯 B 装有 0.1kg、273K 的冰

水混合物(其中0.05kg水和0.05kg冰),用滴管向二烧杯中分别滴入数滴浓 $H_2SO_4$,则二烧杯中的温度变化将是 ( )

(*a*) $T_A$ 升高、$T_B$ 升高　　(*b*) $T_A$ 升高、$T_B$ 降低

(*c*) $T_A$ 降低、$T_B$ 升高　　(*d*) $T_A$ 降低、$T_B$ 降低

11. 在温度$T$时,纯液体A的饱和蒸气压为$p_A^*$,化学势为$\mu_A^*$,并且已知在101325Pa压力下的凝固点为$T_{fA}^*$,当A中溶入少量与A不形成固态溶液的溶质而形成为稀溶液时,上述三物理量分别为$p_A$、$\mu_A$、$T_f$,它们间的大小关系为 ( )

(*a*) $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$

(*b*) $p_A^* > p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$

(*c*) $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* > T_f$

(*d*) $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$

**(二) 填充题**

1. 摩尔分数为0.5的甲醇水溶液在293.15K和$p^\ominus$下,每摩尔溶液的体积为$2.83 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$,甲醇的偏摩尔体积为$3.95 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$,把1mol甲醇加入上述大量溶液中,体积增加______$m^3$,加入1mol水后体积增加______$m^3$。

2. 由两种液体所形成的溶液中,组分的蒸气压对拉乌尔定律产生不大的正偏差,如果浓度用摩尔分数表示,且选取纯液体为标准态,组分的活度系数值必定______于1。如果以组分在极稀溶液中服从亨利定律为参考态,则组分的活度系数必定______于1(填大或小)。

3. 在溶质为挥发性的理想溶液中,在温度为$T$的气液平衡相中,溶剂A在气相中的组成$y_A = 0.89$,在液相中$x_A = 0.85$,该温度时纯A的蒸气压为50kPa。则溶质B的亨利系数为______。

4. 298K时纯碘$I_2(s)$在水中的溶解度为$0.00132 mol \cdot dm^{-3}$,今以$I_2$浓度为$1 mol \cdot dm^{-3}$的水溶液为参考态,且该溶液中$I_2$遵

守亨利定律，则在此参考态时 $I_2$ 的摩尔生成 Gibbs 自由能为________。

5. 293K 时将压力为 $p^{\ominus}$、1mol 气态 $NH_3$ 溶解到大量组成为 $NH_3:H_2O=1:21$ 的溶液中，已知此溶液上方 $NH_3$ 的蒸气分压为 3600Pa，则该转移过程的 $\Delta G$ 为________J。

6. 298K 有一仅能透过水的渗透膜，将 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $0.001\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的蔗糖溶液分开，欲使该体系达平衡需在________溶液上方施加压力为________Pa。

7. 在温度 $T$ 时溶质B的蒸气压为 $p_B^*$，亨利常数为 $k_B$，溶质B的活度可以有以下两种选择(1) $\lim\limits_{x_B\to 1} a_B = x_B$；(2) $\lim\limits_{x_B\to 0} a'_B = x_B$。设溶液上方的蒸气为理想气体，则在该温度时两种活度的比值 $a_B/a'_B=$ ________，两种活度系数的比值 $\gamma_{x_B}/\gamma'_{x_B}=$ ________.

8. 所谓正偏差溶液是指AB分子间的引力小于同类分子AA、BB间的引力，则分子逸出液面的倾向增加，所以 $p_A$ ____ $p_A^* x_A$，$\Delta_{mix}V$ ____ 0；$\Delta_{mix}G$ ____ 0(填 >、=、<)。

9. 在定温定压下，某物 M 在溶剂 A 和溶剂 B 中分别溶解达平衡时其亨利系数 $k_A > k_B$，当 M 溶解在 A 和 B 的混合液里(A 和 B 不互溶)达平衡后其分配系数 $K=c_M^A/c_M^B$，则 $K$ ____ 于 1。

**(三) 计算题**

1. 在一个 $1\text{dm}^3$ 干燥的玻璃瓶中，充满 298.15K、101325Pa 的 $H_2S$ 气体，然后压入 0.1kg 水，充分摇振以达溶解平衡，再连接压力表，从表上指示瓶内压力为 91192.5Pa，求 298.15K、101325Pa 时，$H_2S$ 在水中的溶解度为多少？

2. 有一被萘(摩尔质量为 $0.128\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)沾污的蒽(摩尔质量为 $0.178\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)将被某项研究工作使用。为了估算萘的含量，一学生称取 1.6 克蒽加热熔化后冷却，观察其开始析出固

体的温度为448K，比纯蒽熔点低40K。然后将1.6克蒽溶解在100g 苯中，测定该苯溶液的凝固点，比纯苯降低了0.50K。已知纯苯的凝固点为278.4K，$\Delta_{fus}H_m^\ominus$(苯) = 9.363kJ·mol$^{-1}$。试求

(1) 蒽中萘的摩尔分数。

(2) 蒽的 $\Delta_{fus}H_m^\ominus$。

3. 在100K、10135Pa下，金属A物质的量为 $n_A = 5000$mol，金属B物质的量为 $n_B = 40$mol，混合后形成溶液，已知溶液的自由能与温度及物质的量的关系为：

$$G = n_A G_m(A) + n_B G_m(B) - [0.05774(n_A/\text{mol})^2 + 7.950(n_B/\text{mol})^3 + 2.385(T/\text{K})]\text{J}$$

若将此溶液与炉渣混合，设炉渣可视为理想溶液，其中含B为 $x_B = 0.001$，试求

($a$) 金属液中B的活度。

($b$) 金属液中B的活度系数。

($c$) 这种炉渣能否将合金中的B除去一部分。

4. 在598K时含铊的汞齐中汞的活度系数 $\gamma_1$ 在 $x_2$ 为 1 ～ 0.2 范围内服从于下面公式：

$$\ln\gamma_1 = -0.096(1 + 0.263x_1/x_2)^{-2}$$

求 $x_2 = 0.5$ 时铊的活度系数。

(1) 以亨利定律为基准：当 $x_2 \to 0, \gamma_2 \to 1$ 时；

(2) 以拉乌尔定律为基准：当 $x_2 \to 1, \gamma_2 \to 1$ 时。

5. 在298K，当 $SO_2$ 在 1dm$^3$$CHCl_3$ 中含量为1.0mol时，液面上 $SO_2$ 的平衡压力为53702Pa；当 $SO_2$ 在1dm$^3$ 水中含有1.0mol时，水面上 $SO_2$ 的压力为70927.5Pa，此时溶于水中的 $SO_2$ 有13% 电离成 $H^+$ 和 $HSO_3^-$，现将 $SO_2$ 通入一含有1dm$^3$ $CHCl_3$ 和1dm$^3$ 水的不含空气的容器中，在298K达气液平衡时，1dm$^3$ 水中 $SO_2$ 总量为0.200mol，溶于水中的 $SO_2$ 有25% 电离。试

求通入此容器的$SO_2$有多少摩尔？

（四）**证明题**

**1.** $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = -\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{V,n}$

**2.** $\left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_c} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{U,V,n_c}$

## 自测题答案

（一）1-*b*；2-*c*；3-*b*；4-*b*；5-*c*；6-*c*；7-*d*；8-*a*；9-*a*；10-*b*；11-*d*

（二）1-($3.95\times10^{-5}$，$1.71\times10^{5}$)；2-(大，小)；3-35.0kPa；

4-($-16427\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)；5-($-8130$J)；6-($0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$、22298Pa)；

7-($k_B/p_B^*$，$k_B/p_B^*$)；8-(>，>，>)；9-(小)

（三）1-($2.943\times10^{-4}$kg/0.1kg 水)

2-(1) $x=0.16$；(2) $\Delta_{fus}H_m^\ominus = 7923\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

3- (*a*) $a_B = 0.01015$　(*b*) $\gamma_B = 1.28$

(*c*) 由于B在合金中的化学势大于B在炉渣中的化学势，B将从合金向炉渣转移，直至化学势相等为止。所以炉渣能够将合金中的B除去一部分。

4-(1) $\gamma_2 = 2.23$　(2) $\gamma_2 = 0.964$

5-0.4425mol

# 第五章　相　平　衡

## 一　基本公式和内容提要

独立组分：$C = S - R - R'$　(5-1)

相律：$f + \Phi = C + n$　(5-2)

相图是通过图形来描述多相平衡体系的宏观状态与温度、压力、组成的关系，具有重要的生产实践意义。

相律是多相平衡体系的一个重要规律，可由热力学基本原理推导而得，也可以从实践经验规律归纳而得，在相律指导下，本章讨论几种典型的相图（包括单组分、二组分、三组分体系）及其应用。

相变是一个 $T$、$p$ 连续变化下的质的飞跃。相平衡时物质在各相中的化学势相等，相变时某些物理性质有突变。根据物性的不同变化有一级相变和二级相变之分，一级相变广为存在，如气、液、固之间的转变，其特点是物质在两相中化学势的一级偏微商不相等，$\Delta V \neq 0$、$\Delta H \neq 0$，$\Delta S \neq 0$，这类相变符合克拉贝龙方程：$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$。二级相变的特点是物质在两相中化学势的一级偏微商相等，$\Delta V = 0$，$\Delta H = 0$，$\Delta S = 0$。二级相变符合埃伦菲斯(Ehrenfest)方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha}$，$\alpha$ 为膨胀系数。例如：普通金属与超导金属的转变，铁磁体与顺磁体的转变。

**几个基本概念**

1. 相　在体系内部宏观的物理性质和化学性质完全均匀的

那一部称为相。相与相之间有明显的界面，相的数目用符号 $\Phi$ 表示。

常温常压下，任何气体都能均匀混合。体系内无论有多少种气体，都只有一个相。多组分液体视其互溶度大小，可以是一相、两相或三相共存。固体一般是一种固体一个相，但固态溶液是一个相。

2. 组分　足以确定平衡体系中所有各相组成所需要的最少数目的独立物质数，称为独立组分数，简称组分数。用符号 $C$ 表示。组分数 $C$ 和体系中的物种数 $S$ 之间的关系为

$$C = S - R - R'$$

式中 $R$ 为体系内各物种之间存在的独立的化学平衡的数目，$R'$ 为浓度限止条件数。体系中的物种数与考虑问题的方法有关，但体系中的组分数与考虑问题的方法无关。

3. 自由度　保持相平衡体系中相的数目不变时，体系独立可变的强度因素的数目，用符号 $f$ 表示。

4. 相律　相律是相平衡体系中揭示体系内相数、独立组分数和自由度数之间的关系的规律，表示为

$$f + \Phi = C + 2$$

式中2表示二个强度因素 $T$ 和 $p$，如果体系受磁场、重力场影响，相律可写为

$$f + \Phi = C + n$$

若温度和压力中有一个已经固定，则相律可表示为

$$f^{*} + \Phi = C + 1$$

若温度和压力都固定则相律为

$$f^{**} + \Phi = C + 0$$

$f^{*}$ 和 $f^{**}$ 称为条件自由度。相律是一个定性规律，它可以指示相平衡体系中有几个相，但不能指出是哪些相。相律可以指导如何去识别由实验绘制的相图。

**单组分体系相图**

单组分体系 $C = 1$

依据相律：

$$f = C + 2 - \Phi = 3 - \Phi$$

自由度最小为零，相数最多为 3。但相数最少为 1，则自由度最多为 2，可用平面图形描述单组分体系。现以水的相图为例予以说明。

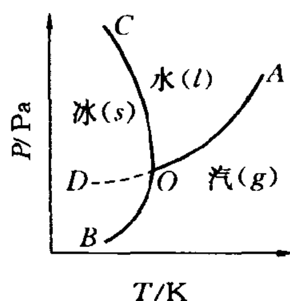



图 5-1

(1) 面上 l、s、g 都是单相区，$\Phi = 1, f = 2$，在一定范围内，同时改变温度和压力，不会引起相数的变化。(2) $AO, BO, CO$ 线是二个面的交界线，呈两相平衡，$\Phi = 2, f = 1$。温度和压力中只有一个可以独立变动的。这三条线的斜率由克拉贝龙方程算得 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$。(3) 点 $O$ 是三条线的交点为三相点，$\Phi = 3, f = 0$，三相点的温度和压力由体系自身性质决定。

**二组分体系相图**

二组分体系 $C = 2, f = C + 2 - \Phi = 4 - \Phi$，自由度最小为零，相数 $\Phi$ 最多为 4。相数最少为 1，自由度最多为 3。为了在平面上能展示二组分体系的状态往往固定温度或压力，绘制 $p$-$x$ 图或 $T$-$x$ 图。此时条件自由度 $f^* = 3 - \Phi, f^*$ 最小为零，相数 $\Phi$ 最大为 3，因此在二组分平面图上最多出现三相共存。

1. 气液相图

(1) 完全互溶双液系的气液平衡的 $T$-$x$ 图有下列三种类型。

($a$) 二组分理想溶液，以及对拉乌尔定律正偏差不大的二组分非理想溶液，其沸点处于纯 A 和纯 B 的沸点之间。如图 5-2($a$) 所示。

($b$) 对拉乌尔定律产生正偏差，在 $p$-$x$ 图上具有最高点，在 $T$-$x$ 图上具有最低恒沸点。如图 5-2($b$) 所示。

(*c*) 对拉乌尔定律发生负偏差，在 $p$-$x$ 图上有最低点，在 $T$-$x$ 图上有最高恒沸点。如图 5-2(*c*) 所示。

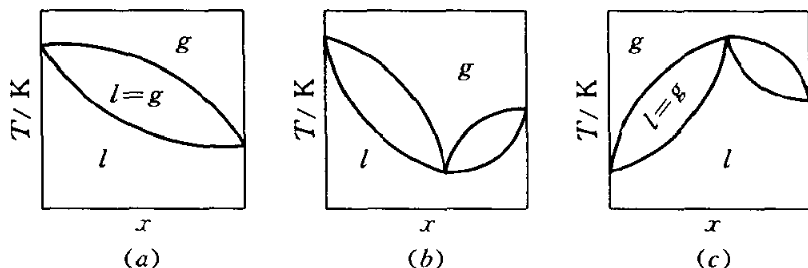



图 5-2

(2) 部分互溶双液系的气液平衡的 $T$-$x$ 图(图 5-3)，最常见的为具有最高会溶温度的类型，图中帽形区为两相区，帽形区外为单相区，$a$、$b$ 为连结线，$c$ 为物系点，$a$ 和 $b$ 为相点，表示一对共轭溶液的组成。

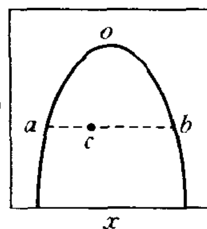



图 5-3

(3) 完全不互溶双液系，其总蒸气压等于两纯组分蒸气压之和。

2. 固液相图

绘制固液相图常用热分析法或溶解度法。前者用于熔点较高的合金体系，后者用于常温下有一组分呈液态的体系如水盐体系。

(1) 固液完全不互溶的固液平衡 $T$-$x$ 图。有下列几种特征图型

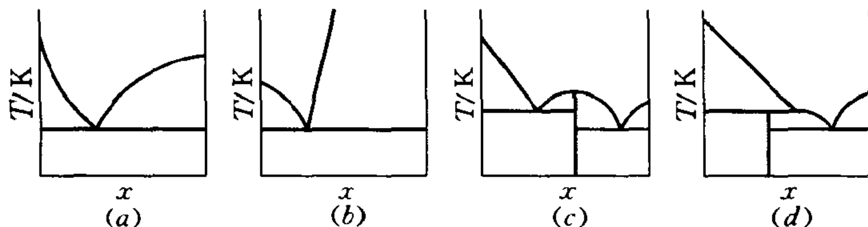



图 5-4

(*a*) 有简单低共熔混合物，如图 5-4(*a*)、(*b*)。

(*b*) 形成稳定化合物(又称具有相合熔点的化合物)，如图 5-4(*c*)。

(*c*) 形成不稳定化合物(又称不相合熔点化合物)，见图 5-4(*d*)。

(2) 固相完全不互溶的固液平衡图的形状，如图 5-2(*a*)、(*b*)、(*c*)。

(3) 固相部分互溶的固液平衡图：

(*a*) 体系具有一个低共熔点，如图 5-5(*a*)。

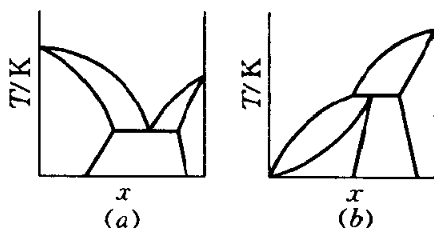



图 5-5

(*b*) 体系有一个转熔温度，如图 5-5(*b*)。

二组分体系 $T$-$x$ 图有以下共同特征：

(1) 图中的水平线都是三相线。

(2) 图中垂线都表示化合物，如果是稳定化合物，垂线顶端与曲线相交。如果是不稳定化合物，垂线顶端与一水平线相交。

(3) 固溶体的特征为：围成固溶体的线段中不含三相水平线。

(4) 杠杆规则只能适用于两相区。

**三组分体系相图**

三组分体系 $C=3, f=C+2-\Phi=5-\Phi$。自由度最小为零则 相数最多为 5。相数最少为 1 则自由度最多为 4。为了能在平面上展示三组分体系状态，采用固定温度和压力的方法，绘制三组分浓度关系图，此时条件自由度为 $f^{**}=3-\Phi$，$f^{**}$ 最小为零，$\Phi$ 最

多为 3，浓度采用等边三角形法表示。相图类型有如下两种：

1. 部分互溶的三液体体系

(1) 有一对部分互溶的三液体体系。帽形区内为两相区，帽形区外为单相区，$ab$ 为连结线，$a$ 点和 $b$ 点为一对共轭溶液的组成。$O$ 点为两相转变为一相的临界点。图 5-6($a$)。

(2) 有两对部分互溶的体系。图 5-6($b$)。

(3) 有三对部分互溶的体系。图 5-6($c$)。

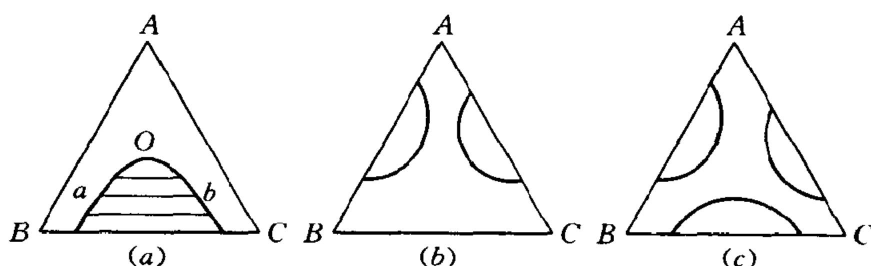



图 5-6

此类相图在萃取分离过程中有重要作用。

2. 二固一液的水盐体系

($a$) 基本图形如图 5-7($a$) 所示。$A$ 代表水，$B$ 和 $C$ 为两种含有共同离子的固体盐。$D$ 为纯 $B$ 在水中的溶解度，$E$ 为纯 $C$ 在水中的溶解度，$DF$ 为 $B$ 在含 $C$ 的水溶液中的溶解度曲线，$EF$ 为 $C$ 在含 $B$

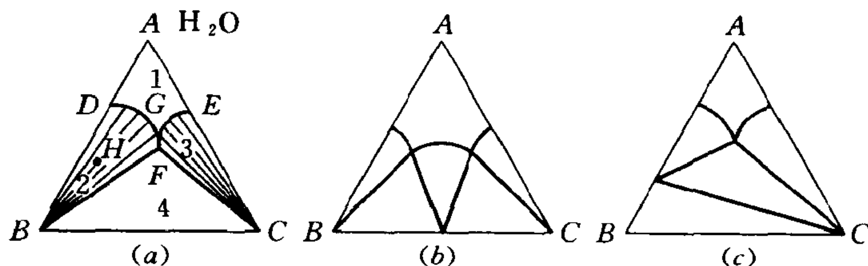



图 5-7

的水溶液中的溶解度曲线，$F$ 为同时饱和了 $B$ 和 $C$ 的三相点。1 区为液相区。2，3 区为固液平衡二相区，$BG$ 为连结线，$H$ 为物系点.

$B$、$G$ 为相点。4 区为二固一液平衡三相区。

(*b*) 有复盐生成的体系，见图 5-7(*b*)。

(*c*) 有水合物生成的体系，见图 5-7(*c*)。

此类相图在分离提纯盐类过程中有重要作用。

三组分体系相图的共同特征为：

(1) 扇形区为固液平衡二相区。

(2) 三角形区为三相区，每相的成分和状态由三角形的顶端描述。

(3) 杠杆规则适用于两相区。在三相区中连接使用两次杠杆规则同样能确定各相的量。

**二级相变**

本章前面所讨论的相变为一级相变，其特征如下：(1) 相变过程中物质在二相中的化学势相等 $\mu_1 = \mu_2$。(2) 化学势的一级偏微商在二相中不相等：$(\partial \mu/\partial T)_{p,1} \neq (\partial \mu/\partial T)_{p,2}$，即 $V_1 \neq V_2$；$(\partial \mu/\partial p)_{T,1} \neq (\partial \mu/\partial p)_{T,2}$。$S_1 \neq S_2$，$\Delta S \neq 0$。所以有相变潜热(因为 $\Delta H = T\Delta S$)。(3) 符合克拉贝龙方程 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T = \Delta H/T\Delta V$。

自然界中还存在着另一类相变(在低温实验中)称为二级相变。其特征为：(1) 物质在二相中的化学势相等 $\mu_1 = \mu_2$。(2) 在二相中化学势的一级偏微商相等：$V_1 = V_2$，$S_1 = S_2$ 即 $\Delta S = 0$，无相变潜热(因为 $\Delta H = T\Delta S$)。(3) 在二相中，化学势的二级偏微商不等。如 $(\partial^2\mu_1/\partial T^2)_p \neq (\partial^2\mu_2/\partial T^2)_p$，$(\partial^2\mu_1/\partial p^2)_T \neq (\partial \mu_2^2/\partial p^2)_T$，$\{\partial(\partial \mu_1/\partial p)_T/\partial T\}_p \neq \{\partial(\partial \mu_2/\partial p)_T/\partial T\}_p$，从而导致 $C_{p,1} \neq C_{p,2}$；压缩系数 $\kappa_1 \neq \kappa_2$；膨胀系数 $\alpha_1 \neq \alpha_2$。(4) 符合 Ehrenfest 方程：$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T = \Delta\alpha/\Delta\kappa$。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 指出下列平衡体系中的物种数、组分数、相数和自由度数：

(1) $Ca(OH)_2(s)$ 与 $CaO(s)$ 和 $H_2O(g)$ 呈平衡。

(2) 在 $A$ 和 $B$ 形成的二元凝聚体系中，在转熔点发生转熔反应：



$$B(\text{晶}) + L(\text{熔液}) \rightleftharpoons A_mB_n(\text{晶})。$$

(3) $CaSO_4$ 与其饱和水溶液达平衡。

(4) 5 克氨气通入 1 升水中，在常温常压下与蒸气平衡共存。

(5) $I_2$ 在液态水和 $CCl_4$ 中分配达平衡(无固体存在)。

(6) 将固体 $NH_4HCO_3(s)$ 放入真空容器中恒温至 400K，$NH_4HCO_3(s)$ 按下式分解达平衡

$$NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)。$$

(7) $NaH_2PO_4$ 溶于水中与蒸气呈平衡，求最大物种数、组分数和自由度数。

(8) $Na^+$、$Cl^-$、$K^+$、$NO_3^-$、$H_2O(l)$ 达平衡。

(9) $NaCl(s)$、$KCl(s)$、$NaNO_3(s)$ 与 $KNO_3(s)$ 的混合物与水平衡。

(10) 含有 $KNO_3$ 和 $NaCl$ 的水溶液与纯水达渗透平衡。

(11) 含有 $CaCO_3(s)$、$CaO(s)$、$CO_2(g)$ 的体系与 $CO_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 的混合物达渗透平衡。

**2.** 回答下列问题：

(1) 在下列物质共存的平衡体系中，有几个独立反应？请写出反应式。

(*a*) $C(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$、$H_2(g)$、$H_2O(l)$、$O_2(g)$。

(*b*) $C(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$、$Fe(s)$、$FeO(s)$、$Fe_3O_4(s)$、$Fe_2O_3(s)$。

(2) 判断下列结论是否正确？

(*a*) 1mol NaCl 溶于 1 升水中，在 298K 时只有一个平衡蒸气压。

(*b*) 1 升水中含 1mol NaCl 和少量 $KNO_3$，在一定外压下，

当气液平衡时，温度必有定值。

(c) 纯水在临界点呈雾状，气液共存，呈两相平衡，根据相律 $f = C + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2 = 1$。

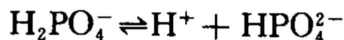
(3) 硫酸与水可形成三种水合盐：$H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$；$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$；$H_2SO_4 \cdot 4H_2O(s)$。常压下，将一定量的 $H_2SO_4$ 溶于水中，当达三相平衡时，能与冰、$H_2SO_4$ 水溶液平衡共存的硫酸水合盐的分子中含几个水分子？

(4) 为何 $CO_2$ 钢瓶口总有白色固体存在？

**思考题选解**

| 1- | $S$ | $R$ | $R'$ | $C$ | $\Phi$ | $f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | 3 | 1 | 0 | 2 | 3 | 1 |
| (2) | 3 | 1 | 0 | 2 | 3 | 1 |
| (3) | 2 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| (4) | 3 | 1 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| (5) | 3 | 0 | 0 | 3 | 2 | 3 |
| (6) | 4 | 1 | 2 | 1 | 2 | $f^* = 0$ |

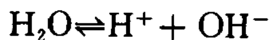
(7) $NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$



$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$



$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$S = 8$

$R = 4$

$R' = 2 \quad [+] = [-] \quad [H^+] = [OH^-]$

$C = S - R - R' = 8 - 4 - 2 = 2$

$\Phi = 2$[一液，一气]

$f = C + 2 - \Phi = 4 - 2 = 2$

(8) $S = 5[Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-, H_2O]$

$R = 0$

$R' = 1 \quad \{[+] = [-]\}$

$C = S - R - R' = 5 - 0 - 1 = 4$

$\Phi = 1$(液相)

$f = C + 2 - \Phi = 4 + 2 - 1 = 5$

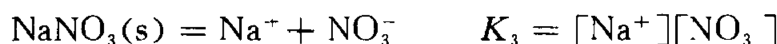
(9) 在饱和水溶液中存在下列平衡



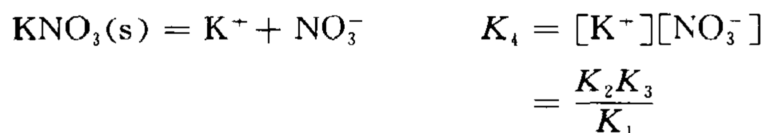
$NaCl(s) = Na^+ + Cl^- \qquad K_1 = [Na^+][Cl^-]$



$KCl(s) = K^+ + Cl^- \qquad K_2 = [K^+][Cl^-]$



$NaNO_3(s) = Na^+ + NO_3^- \qquad K_3 = [Na^+][NO_3^-]$



$KNO_3(s) = K^+ + NO_3^- \qquad K_4 = [K^+][NO_3^-] = \dfrac{K_2K_3}{K_1}$



$H_2O(l) = H^+ + OH^- \qquad K_5 = [H^+][OH^-]$

$R = 4$(其中 $K_4$ 不独立)

$S = 11$[4 个固态,6 种离子,1 种水分子]

$R' = 2\{[H^+] = [OH^-], [Na^+] + [K^+] = [Cl^-] + [NO_3^-]\}$

$C = S - R - R' = 11 - 4 - 2 = 5$

$\Phi = 5$[4 个固相,一个液相]

$f = C + 2 - \Phi = 5 + 2 - 5 = 2$

(10) $S = 3, R = 0, R' = 0$

$C = 3$

$\Phi = 2$

| $T、p_1$ | $T、p_2$ |
|---|---|
| $KNO_3$<br>$NaCl$<br>$H_2O(l)$ | $H_2O(l)$ |

体系总变量数 $T、p_1、p_2、x_{KNO_3}、x_{NaCl}$,共 5 个

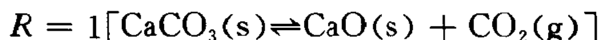
平衡条件数 $\mu_{H_2O}$(液) $= \mu_{H_2O}$(水) 共 1 个

$f =$ 平衡体系总变数 $-$ 平衡变量间的关系式数

$= 5 - 1 = 4$。

注意：在渗透平衡时，原来的相律 $f + \Phi = C + 2$ 不能用了。因为在该相律推导过程中，假设了各相压力均相等。相律公式中的 2 表示温度和压力。在渗透平衡中二相上方压力不等 $p_1 \neq p_2$，原来相律应改为 $f + \Phi = C + 3$。

(11) $S = 4$



$R = 1[CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)]$

$R' = 0$

$C = 3$

$\Phi = 4$(二固、二气)

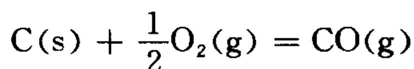
$f = C + 3 - \Phi$

$= 3 + 3 - 4 = 2$

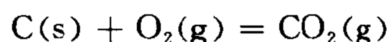
| | |
|---|---|
| $CO_2(g)$<br>$CaO(s)$<br>$CaCO_3(s)$ | $CO_2$<br>$N_2$ |

**2-** (1) (*a*) $R = S - N = 6 - 3 = 3$

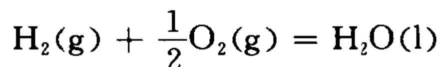
式中 $S$ 为物种数，$N$ 为元素数。



$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$$



$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$$



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$$

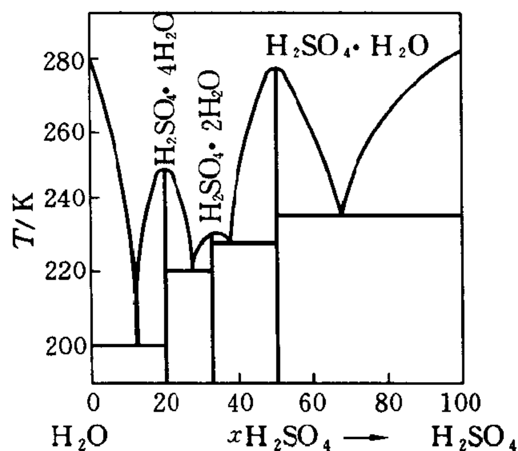
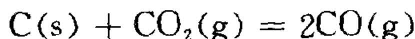
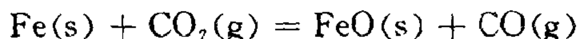



图 5-8

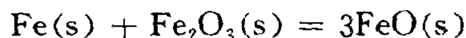
(*b*) $R = S - N = 7 - 3 = 4$



$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$



$Fe(s) + CO_2(g) = FeO(s) + CO(g)$



$Fe(s) + Fe_2O_3(s) = 3FeO(s)$



$Fe(s) + Fe_3O_4(s) = 4FeO(s)$

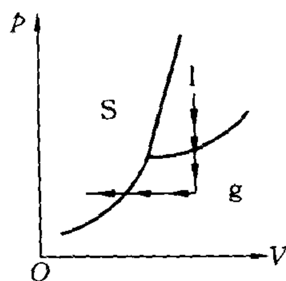
(2) (*a*) 对。

(*b*) 错。

(*c*) 错。纯水的临界点具有恒定的温度与压力，是纯物的一种性质，它在水的 $T$-$p$ 图中是一个物系点，并不是相点，不存在相平衡。故不能用相律来描述它的性质。

(3) 三相平衡时与冰、$H_2SO_4$ 水溶液平衡共存的水合盐是 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$，如图 5-8 所示。

(4) 白色固体为干冰，这是由于钢瓶启开时瓶内高压气体突然降至大气压力，已低于 $CO_2$ 三相点压力。同时，高压气体突然膨胀，可视为绝热膨胀，体系骤然降温，从 $CO_2$ 相图（如右图）中可见，降温后气相直接凝华为固相干冰。




**例题**

**例 1** 请在下列二组分金属等压固液 $T$-$x$ 图上完成下列几点：

(*a*) 注明各区相态。

(*b*) 指出相图中哪些情况下体系的自由度为零，并说明理由。

(*c*) 绘制指定点的步冷曲线。

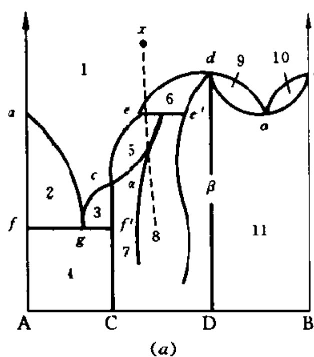


图 5-9(*a*)

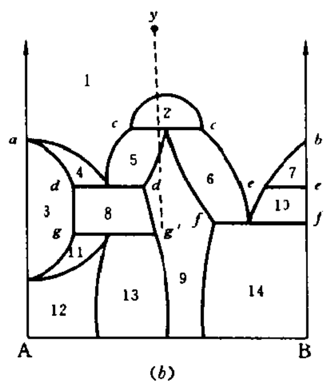


图 5-9(*b*)

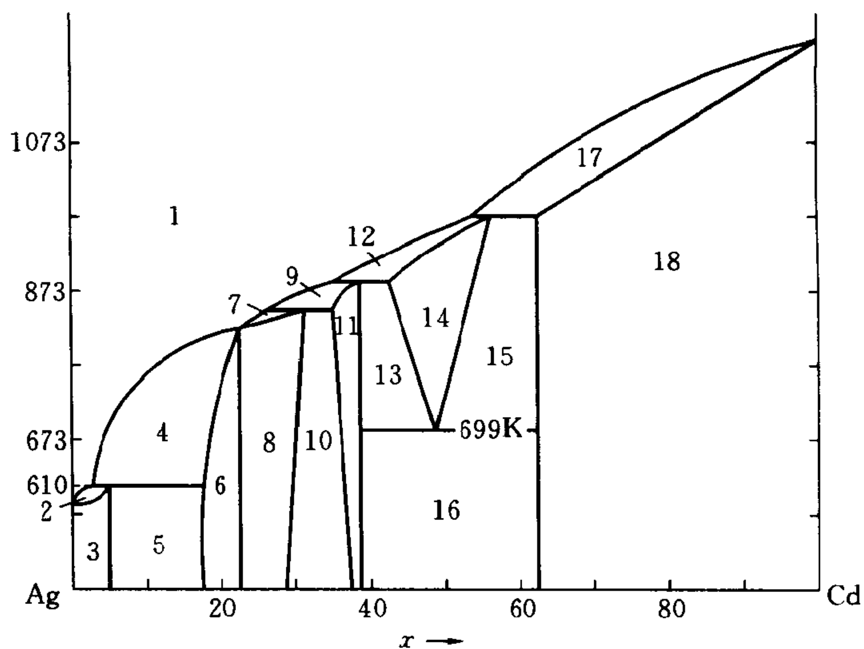



图 5-9(*c*)

**解**　图 5-9(*a*)

| 相　区 | 相　　态 | 相　区 | 相　　态 |
|---|---|---|---|
| 1 | $L$(熔化物) | 7 | $\alpha$(固溶体) |
| 2 | $L+S_A$ | 8 | $\alpha+\beta$ |
| 3 | $L+S_C$ | 9 | $L+\beta$ |
| 4 | $S_A+S_C$ | 10 | $L+\beta$ |
| 5 | $L+\alpha$ | 11 | $\beta$(固溶体) |
| 6 | $L+\beta$ | | |

| 自由度为零的点和线 | 相　　态 | 相律应用 |
|---|---|---|
| 点 $a$(A 的熔点)<br>点 $b$(B 的熔点)<br>点 $c$(稳定化合物 C 的熔点)<br>点 $d$(稳定化合物 D 的熔点)<br>点 $o$(B 和 D 的最低恒熔点) | $L_A+S_A$<br>$L_B+S_B$<br>$L_C+S_C$<br>$L_D+S_D$<br>$L+\beta$ | $f^*=C+1-\Phi=1+1-2=0$<br>$f^*=C+1-\Phi=1+1-2=0$ |
| $ee'$ 三相线<br>$ff'$ 三相线 | $L+\alpha+\beta$<br>$S_A+L+\alpha$ | $f^*=C+1-\Phi=2+1-3=0$ |

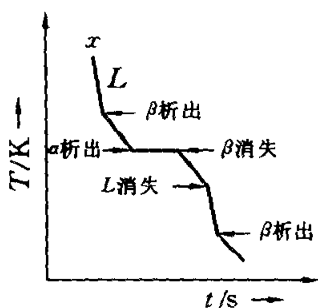



图 5-9(*c*)

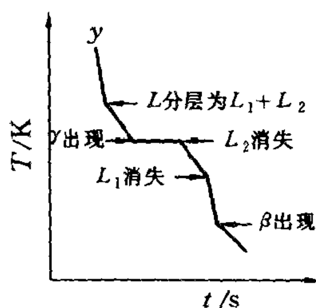



图 5-9(*d*)

图 5-9(*b*)

| 相　区 | 相　　态 | 相　区 | 相　　态 |
|---|---|---|---|
| 1 | $L$(熔化物) | 8 | $\alpha+\gamma$ |
| 2 | $L_1+L_2$ | 9 | $\gamma$(固溶体) |
| 3 | $\alpha$(固溶体) | 10 | $L+S_{B_2}$ |
| 4 | $L+\alpha$ | 11 | $\alpha+\beta$ |
| 5 | $L+\gamma$ | 12 | $\beta$(固溶体) |
| 6 | $L+\gamma$ | 13 | $\beta+\gamma$ |
| 7 | $L+S_{B_1}$ | 14 | $\gamma+S_B$ |

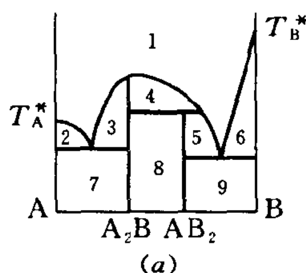
| 自由度为零的点和线 | 相　　态 | 相律应用 |
|---|---|---|
| 点 $a$(A 的熔点)<br>点 $b$(B 的熔点) | $L_A+S_A$<br>$L_B+S_B$ | $f^*=C+1-\Phi$<br>$=1+1-2$<br>$=0$ |
| $cc'$ 三相线<br>$dd'$ 三相线<br>$ee'$ 三相线<br>$ff'$ 三相线<br>$gg'$ 三相线 | $L_1+L_2+\gamma$<br>$L+\alpha+\gamma$<br>$L+S_{B_1}+S_{B_2}$<br>$L+\gamma+S_B$<br>$\alpha+\beta+\gamma$ | $f^*=C+1-\Phi$<br>$=2+1-3$<br>$=0$ |

图 5-9(*c*)

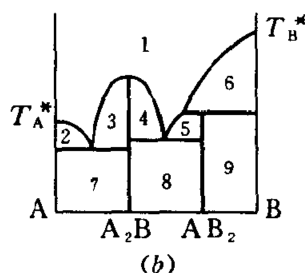
| 相　区 | 相　　态 | 相　区 | 相　　态 |
|---|---|---|---|
| 1 | $L$(熔化物) | 10 | $\gamma+\delta$ |
| 2 | $L+\alpha$ | 11 | $\delta$(固溶体) |
| 3 | $\alpha$(固溶体) | 12 | $L+\eta$ |
| 4 | $L+\beta$ | 13 | $\delta+\eta$ |
| 5 | $\alpha+\beta$ | 14 | $\eta$(固溶体) |
| 6 | $\beta$(固溶体) | 15 | $\eta+\varepsilon$ |
| 7 | $L+\gamma$ | 16 | $\delta+\varepsilon$ |
| 8 | $\gamma$(固溶体) | 17 | $L+\varepsilon$ |
| 9 | $L+\delta$ | 18 | $\varepsilon$(固溶体) |

**例 2** A 和 B 能形成两种化合物 $A_2B$ 和 $AB_2$，A 的熔点比 B 低，$A_2B$ 的相合熔点介于 A 和 B 之间，$AB_2$ 的不相合熔点介于 A 和 $A_2B$ 的熔点之间，请画出 $T$-$x$ 示意图，并注明各区相态。

**解** 由题意知 A 的熔点比 B 低，所以 $T_A^* < T_B^*$，$A_2B$ 具有相合熔点为稳定化合物，在 $A_2B$ 的熔点两旁为凝固点下降曲线。$AB_2$ 具有不相合熔点，即为不稳定化合物。不稳定化合物在熔点处分解为一液相和另一固相。题中没有给出液相组成，故该相图有两种可能。不稳定化合物分解时液相组成为：(1) 在 $AB_2$ 与 B 之间，(2) 在 $A_2B$ 与 $AB_2$ 之间，绘制图形如下：



(*a*)



(*b*)

图 5-10(*a*)

| 相　区 | 相　　　态 |
|---|---|
| 1 | $L$(熔化物) |
| 2 | A + $L$ |
| 3 | $L$ + $A_2B$ |
| 4 | $A_2B$ + $L$ |
| 5 | $AB_2$ + $L$ |
| 6 | $L$ + B |
| 7 | A + $A_2B$ |
| 8 | $A_2B$ + $AB_2$ |
| 9 | $AB_2$ + B |

图 5-10(*b*)

| 相　区 | 相　　　态 |
|---|---|
| 1 | $L$(熔化物) |
| 2 | A + $L$ |
| 3 | $L$ + $A_2B$ |
| 4 | $A_2B$ + $L$ |
| 5 | $L$ + $AB_2$ |
| 6 | $L$ + B |
| 7 | A + $A_2B$ |
| 8 | $A_2B$ + $AB_2$ |
| 9 | $AB_2$ + B |

图 5-10

**例 3**　$p^\ominus$ 下 Ca 和 Na 在 1423K 以上可完全互溶形成溶液。在 1273K 时部分互溶，此时两液相的组成为 33%（质量分数，下同）的 Na 与 82% 的 Na。983K 时含 Na 14% 与 93% 的两液相与固相 Ca 平衡共存。低共熔点为 370.5K，Ca 和 Na 的熔点分别为 1083K 和 371K，Ca 和 Na 不生成化合物，而且固态也不互溶。请根据以上数据绘出 Ca-Na 体系等压相图，并指明各区相态。

**解**　根据题意，Ca 和 Na 在 1423K 以上完全互溶，在 1423K 以下部分互溶。1423K 为最高会溶温度。在 1273K 时有一对部分互溶溶液，其相点为 $a$ 含 Na 33%，相点 $b$ 含 Na 82%。在 983K 时有一条由一固二液共存的三相线，液相点 $c$ 含 Na 14%，液相点 $d$ 含 Na93%，固相点为钙 $e$ 点。连 $cabd$ 曲线使最高点温度为 1423K。钙的熔点为 1083K（图中 $A$ 点）。连 $Ac$ 曲线即为钙的凝固点下降曲线。Ca 和 Na 不生成化合物，有一低共熔点，温度为 370.5K，在该温度处有一条由两固一液组成的三相平衡线，图中 $FG$ 线，延长曲线 $abd$ 交 $FG$ 线于 $g$ 点。Na 的熔点为 371K（图中 $B$ 点）。连 $Bg$ 线即为 Na 的凝固点下降曲线。相图全貌见图 5-11。

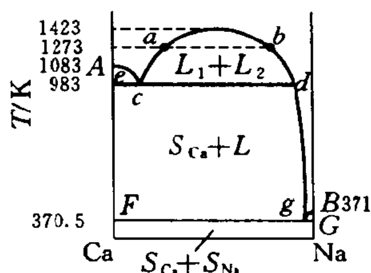



图 5-11

**例 4**　部分互溶双液系 A 和 B 的沸点组成图如图 5-12 所示。现请

($a$) 标出各区相态。

($b$) 有一摩尔分数为 $x_A = 0.6$ 的混合物在敞开容器中加热时，其沸点和气相组成各是多少？

($c$) 如果将上述混合物 1mol 在密闭容器中加热到 318K，问此时存在相的组成以及各相的量为多少？

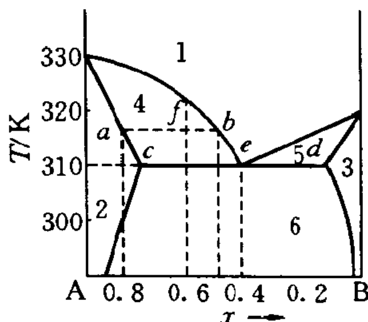



图 5-12

**解** ($a$) 图中各区相态为：

| 相区 | 相态 | 相区 | 相态 |
|---|---|---|---|
| 1 | $g$(混合蒸气) | 4 | $L_1 + g$ |
| 2 | $L_1$(部分互溶液相区) | 5 | $L_2 + g$ |
| 3 | $L_2$(部分互溶液相区) | 6 | $L_1 + L_2$ |

($b$) 图中 $ced$ 为三相平衡线，两个液相分别为 $c$ 和 $d$，气相为 $e$，温度为 310K，当组成为 $x_A = 0.6$ 的 A、B 混合液在敞开容器中加热温度达 310K 时溶液开始沸腾，其气相组成为 $x_A = 0.4$(即 $e$ 点的组成)。

($c$) 如在密闭容器中加热。1mol $x_A = 0.6$ 的 A、B 混合液，当温度达 310K 时开始出现气相。温度继续升高，气液平衡组成不断变化，温度升至 318K，液相组成为 $a$ 点 $x_A = 0.85$，气相组成为 $b$ 点，$x_A = 0.5$，各相的量用杠杆规则求算：

$$\frac{n_l}{n_总} = \frac{fb}{ab}$$

$$n_l = \frac{fb}{ab}n_总 = \frac{0.6 - 0.5}{0.85 - 0.5} \times 1\text{mol} = 0.286\text{mol}$$

$$n_g = n_总 - n_l = 0.714\text{mol}$$

**例 5** 根据下列事实粗略地绘出 HAc(醋酸) 的相图，并指出图中各部分存在的相平衡。

($a$) 醋酸在蒸气压等于 1213Pa 时的熔点为 289.8K。

($b$) 固态醋酸有两种晶形 Ⅰ、Ⅱ，两者均较液态醋酸重，且 Ⅰ 在低压下稳定。

($c$) 在 $2.03 \times 10^8$Pa、328.4K 时，Ⅰ、Ⅱ 和液相共存。

($d$) Ⅰ 变成 Ⅱ 的转换温度随压力的降低而下降。

($e$) 醋酸的正常沸点为 391.2K。

**解** 1. 根据题意($a$)，醋酸的三相点为 1213Pa 298.8K，见图

中 $A$ 点。

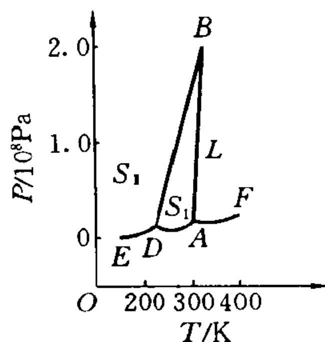


图 5-13

2. 根据题意($c$),醋酸固相 Ⅰ 和固相 Ⅱ 及液相共存的三相点温度和压力为 328.4K 和 $2.03 \times 10^8$Pa,见图中 $B$ 点。

3. 连 $AB$ 线,此线为固相 Ⅰ 与液相 $L$ 的固液平衡线。因为据题意,($b$) 固相 Ⅰ 在低压下稳定。又因为固相 Ⅰ 和 Ⅱ 两者均较液态醋酸重,即密度 $\rho_s > \rho_l$,则 $V_m(s) < V_m(l)$,由克拉贝龙方程得 $dp/dT = \Delta_{fus}H_m/T[V_m(l) - V_m(s)]$ 大于零,$dp/dT$ 为正值。过 $B$ 点作一斜线 $BD$,此线为固相 Ⅰ 和固相 Ⅱ 的晶形转换线。从题意($d$) 也推得相同结论。

4. 根据题意($e$),醋酸正常沸点为: 391.2K,101325Pa,见图中 $F$ 点,连 $AF$ 为醋酸的气液平衡线。

5. 气固平衡线的 $dp/dT$ 均为正值,过 $A$ 点作一斜率为正的斜线与 $BD$ 线相交于 $D$ 点,$AD$ 线为固相 Ⅰ 与气相的平衡线。过 $D$ 点作一斜率为正的斜线 $DE$,$DE$ 线为固相 Ⅱ 与气相的平衡线。

**例 6** 已知二组分体系 A 和 B 的 $T$-$x$ 图 5-14:

($a$) 标出各区的相态,水平线 $EF$、$GH$ 及垂线 $CD$ 上的体系的自由度是多少?

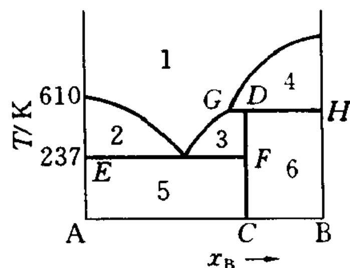


图 5-14

($b$) 已知纯 A 的熔化熵 $\Delta_{fus}S_m = 30$ J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$,其固体热容较液体热容小 5J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$,低共熔温度时溶液组成为 $x_A = 0.6$,把 A 作为非理想溶液中的溶剂时,求低共熔点时熔化物中 A 的活度系数 $\gamma_A$。

**解** ($a$) 各区相态如下:

| 相区 | 相态 |
|---|---|
| 1 | $L$(熔化物) |
| 2 | $L+S_A$ |
| 3 | $L+S_C$(C 为不稳定化合物) |
| 4 | $L+S_B$ |
| 5 | $S_A+S_C$ |
| 6 | $S_C+S_B$ |

$EF$、$GH$ 线上　$f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$

$CD$ 线上　$f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1$

($b$) 在低共熔温度时呈三相平衡 $S_A \rightleftharpoons S_C \rightleftharpoons L$，物质 A 在液相中的化学势等于固相化学势。

$$\mu_A^s(T,p) = \mu_A^l(T,p,a_A)$$

$$d\mu_A^s = d\mu_A^l \qquad (\mu_B = \mu_B^*(T,p) + RT\ln a_B)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^s}{\partial T}\right)_{p,a_A} dT = \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial T}\right)_{p,a_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial a_A}\right)_{T,p,a_B}$$

恒压下：$-S_m(A,s)dT = -S_{A,m}(l)dT + RTd\ln a_A$　(1)

$$S_{A,m}(l) - S_m(A,s) \approx \Delta_{fus}S_m = \frac{\Delta_{fus}H_m}{T} \qquad (2)$$

(2) 式代入(1) 式得

$$\frac{\Delta_{fus}H_m}{RT^2} = d\ln a_A \qquad (3)$$

$$\begin{aligned}\Delta_{fus}H_m(T_f) &= \Delta_{fus}H_m(T_f^*) + \int_{T_f^*}^{T} \Delta C_p dT \\ &= T\Delta_{fus}S_m + \Delta C_p(T - T_f^*) \\ &= (610K)(30J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) + \\ &\quad (5J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(T - 610K) \\ &= 15250J \cdot mol^{-1} + 5J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}T \qquad (4)\end{aligned}$$

将(4) 式代入(3) 式得

$$\int_{\ln 1}^{\ln a_A} \ln a_A = \int_{T_f^*}^{T} \frac{15250\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT^2} \text{d}T$$

$$\ln a_A = \frac{15250\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T}\right) +$$

$$\frac{5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{R} \ln \frac{T}{T_f^*}$$

$$= \frac{15250\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{610\text{K}} - \frac{1}{510\text{K}}\right) +$$

$$\frac{5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{510\text{K}}{610\text{K}}$$

$$= -0.6973$$

$$a_A = 0.4979$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.4979}{0.6} = 0.83$$

**例 7** 乙醇与水组成的溶液在 348K 时蒸气压 - 组成如图 5-15($a$) 所示，已知 101325Pa 时乙醇水溶液的沸点 - 组成图如图 5-16($a$) 所示，根据这两张图回答下列问题：

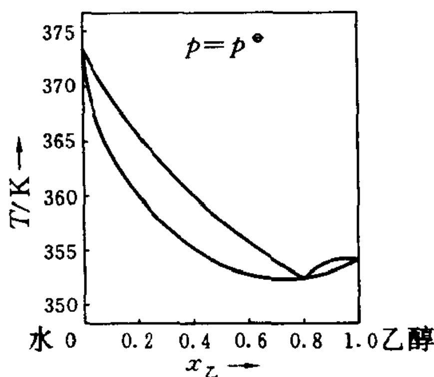



图 5-15($a$)

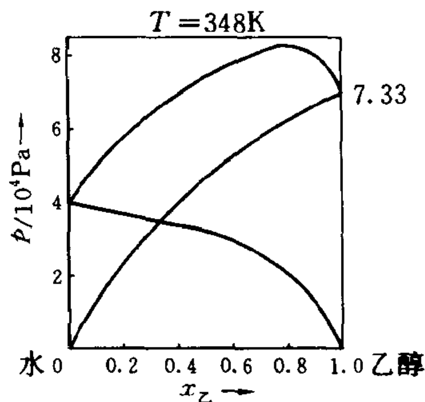



图 5-16($a$)

($a$) 将 348K 下 $a_{乙} = 0.6$(以纯乙醇为标准态)的溶液加热，问此溶液在什么温度下开始沸腾？什么温度下恰能全部汽化？用分馏法能否得到纯乙醇？

($b$) 将上述溶液 0.250kg 加热到 365K 时，气相中乙醇分压是

多少?液相中还剩多少?

(*c*) 将 348K 时 $a = 0.4$(以 $x = 1$ 仍服从亨利定律的状态为标准态)的溶液加热,用分馏法能否得到纯乙醇?

(*d*) 应用相律分析最低恒沸点时的自由度是多少?

**解** 将活度换算成浓度,然后在 $T$-$x$,$p$-$x$ 图上回答问题。

(*a*) 以纯乙醇为标准态

$$a_{乙} = p_{乙} / p_{乙}^{*}$$

$$p_{乙}^{*} = 73327\text{Pa} \qquad (从\ p\text{-}x\ 图上查得)$$

$$p_{乙} = a_{乙}\, p_{乙}^{*} = 0.6(73327\text{Pa}) = 43996\text{Pa}$$

从 $p$-$x$ 图上得到当乙醇的蒸气压为 43996Pa 时其液相组成为

$$x_{乙} = 0.45$$

从 $T$-$x$ 图上查得当 $x_{乙} = 0.45$ 的溶液加热到 $B$ 点时开始沸腾,此时温度为 353.2K,加热到 $C$ 点完全汽化,温度为 358.8K。该组成 $x_{乙} = 0.45$ 落在水和恒沸混合物组成之间,故分馏时得不到纯乙醇。

(*b*) 将 $x_{乙} = 0.45$ 的溶液加热到 365K 时体系处于气液平衡区,物系为 $D$,气相点为 $N$,含乙醇的摩尔分数为 0.575,液相点 $M$,含乙醇的摩尔分数为 0.275。

气相中乙醇的分压为

$$p_{乙}^{g} = p y_{乙} = (101325\text{Pa}) \times 0.575 = 58262\text{Pa}$$

液相剩余 $W_1$ 克,利用杠杆规则:

$$\frac{W_1}{W_{总}} = \frac{DN}{MN}$$

$$W_1 = \frac{DN}{MN} W_{总} = \frac{0.575 - 0.45}{0.575 - 0.275} \times 0.250\text{kg}$$

$$= 0.1042\text{kg}$$

(*c*) 以 $x = 1$ 服从亨利定律的状态为标准态

$$a_{乙} = p_{乙} / k$$

从 $p$-$x$ 图上选取一稀液 $x_{乙} = 0.1$ 的点来计算亨利常数

当 $x_{乙} = 0.1 \quad p_{乙} = 16665\text{Pa}$

$$k = p_{乙}/x_{乙} = 16665\text{Pa}/0.1 = 166650\text{Pa}$$

则 $p_{乙} = ka_{乙} = 166650\text{Pa} \times 0.4 = 66660\text{Pa}$

当 $p_{乙} - 66660\text{Pa}$ 时，从 $p$-$x$ 图上查得相应的液相组成 $E$ 点的 $x_{乙} = 0.9$

$x_{乙} = 0.9$ 的组成落在 $T$-$x$ 上的纯乙醇和最低恒沸混合物组成之间，所以分馏时可以得到纯乙醇。

($d$) 最低恒沸点 $G$ 处 $\Phi = 2$，呈气液平衡，且气相组成和液相组成相同，具有纯物性质，$C = 1$，则 $f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$。

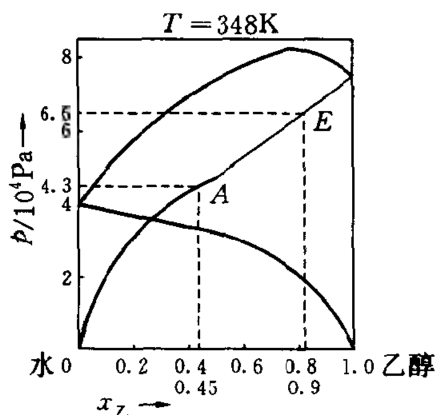



图 5-15($b$)

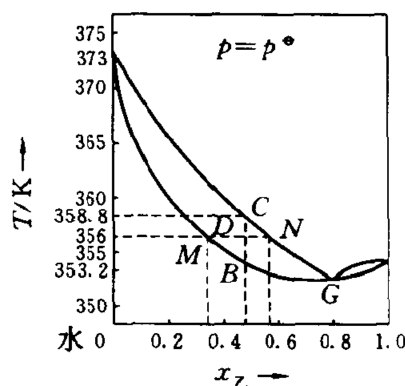



图 5-16($b$)

**例 8** 甲醇、乙醚和水形成部分互溶的三元体系，用下法绘制相图。取一组不同配比的乙醚和水，在二组分混合液中，乙醚的摩尔分数为 $x_{乙}$。在 293K 时在各个混合液中逐步滴加入甲醇，直至体系完全互溶成一相。记下甲醇的摩尔分数 $x_{甲}$，实验数据如下：

| $x_{乙}$（乙醚、水） | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{甲}$（甲醇、乙醚、水） | 0.20 | 0.27 | 0.30 | 0.28 | 0.26 | 0.22 | 0.17 | 0.12 | 0.07 |

现有 5g 甲醇、30g 乙醚、50g 水，在 293K 下混合，问欲改变该体系的相数需除去多少克水或加入多少克水？

**解**　从 9 组实验数据可以得到 9 个 $x_甲$ 点，这 9 个点都是从部分互溶的二相区进入完全互溶的单相区的边界点，连结这 9 个点得到一条曲线，形成一对部分互溶帽形区，帽形区以外为单相区，帽形区以内为两相区，绘制图形如图 5-17。

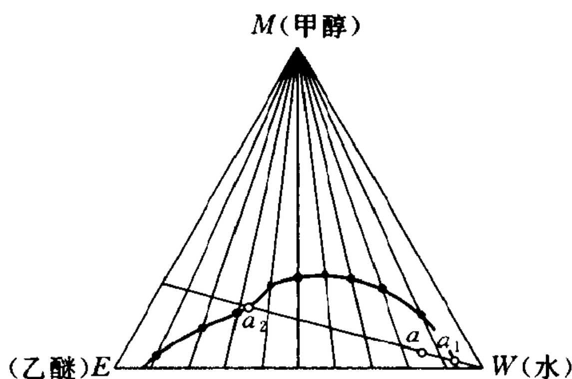



图 5-17

已知一体系含 5g 甲醇、30g 乙醚、50g 水，则

$$n_甲 = \left(\frac{W}{M}\right)_甲 = \frac{5\text{g}}{32.04\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.156\text{mol}$$

$$n_乙 = \left(\frac{W}{M}\right)_乙 = \frac{30\text{g}}{74.12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.405\text{mol}$$

$$n_水 = \left(\frac{W}{M}\right)_水 = \frac{50\text{g}}{18.02\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 2.775\text{mol}$$

$$n_总 = n_甲 + n_乙 + n_水 = 3.336\text{mol}$$

$$x = \frac{n}{n_总}$$

得：　$x_甲 = 0.047 \quad x_乙 = 0.121 \quad x_水 = 0.832$

该组成在图中为 $a$ 点，处于二相区，欲使 $a$ 点进入单相区，可采用改变水含量的方法。连结 $Wa$ 并延长之，交曲线于 $a_1$ 和 $a_2$ 两点。根据定比例规则，在 $Wa$ 线上乙醚和甲醇的比例不变欲使 $a$ 点进入单相区，可改变体系的水含量。加水或除去水使 $a$ 点移至 $a_1$ 或

$a_2$ 点。加水或除去水的量可用杠杆规则计算如下：

$a_1$ 点的组成从图中可得：

$$x_{甲} = 0.02 \quad x_{乙} = 0.05 \quad x_{水} = 0.93$$

$$x_{水} = \frac{n_{水}}{n_{水} + n_{甲} + n_{水}}$$

$$0.93 = \frac{n_{水}}{n_{水} + 0.156\text{mol} + 0.405\text{mol}}$$

$$n_{水} = 7.45\text{mol}$$

使体系从 $a$ 点移至 $a_1$ 点，所需加入的水量为：

$$W_{水} = (7.45\text{mol})(18.02\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) - 50\text{g} = 84.3\text{g}$$

同理 $a_2$ 点的组成从图中可得：

$$x_{甲} = 0.195 \quad x_{乙} = 0.515 \quad x_{水} = 0.290$$

$$0.290 = \frac{n_{水}}{n_{水} + 0.156\text{mol} + 0.405\text{mol}}$$

$$n_{水} = 0.23\text{mol}$$

使体系从 $a$ 点移至 $a_2$ 点所需除去的水量为：

$$W_{水} = 50\text{g} - (0.23\text{mol})(18.02\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$
$$= 45.86\text{g}$$

**例 9** 将某一工程塑料生产的母液进行初蒸处理后，得到一个质量组成为 10%$C_6H_5Cl$、60%$C_2H_5OH$、30%$H_2O$ 的三元溶液，经研究得知，它能形成三元恒沸物，而不能使 $C_6H_5Cl$ 与 $C_2H_5OH$ 有效分离，但若采用如下两个相图($p = p^{\ominus}$)，图($a$)$T = 308\text{K}$，可使问题圆满解决。

问：根据这两个相图，采用什么方法可以从上述三元溶液中回收组成 95% 的乙醇产品和较纯的氯苯产品？

**解** 首先利用三组分部分互溶图，将乙醇和氯苯萃取分离，原体系含 10%$C_6H_5Cl$、60%$C_2H_5OH$、30%$H_2O$，该物系为图中 $a$ 点，在该体系中加入水，物系点将沿 $aB$ 变化，使总组成达 $b$ 点，此时体系分为两相，一相为水相(轻相、萃取相)，组成为 $d$ 点，几乎不

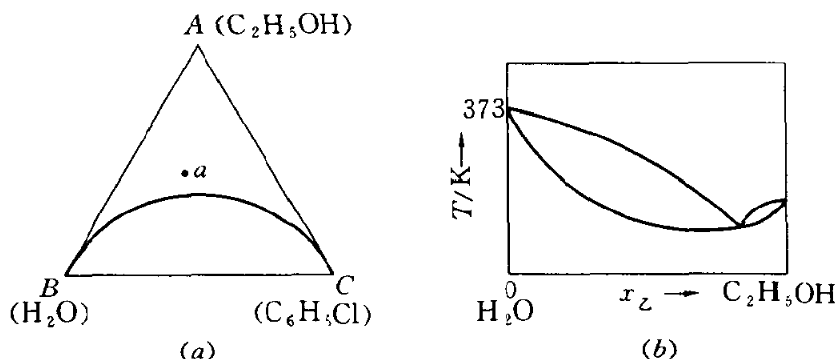



图 5-18

含氯苯,含乙醇大约 20% 左右。另一相为氯苯相(重相、萃余相),含水很少,几乎不含乙醇。

然后将含 20% 左右乙醇的萃取相进行精馏,利用 $H_2O$-$C_6H_5OH$ 的 $T$-$x$ 图,该体系位于图形的左半支。精馏后可以得到 95.5% 的乙醇产品。

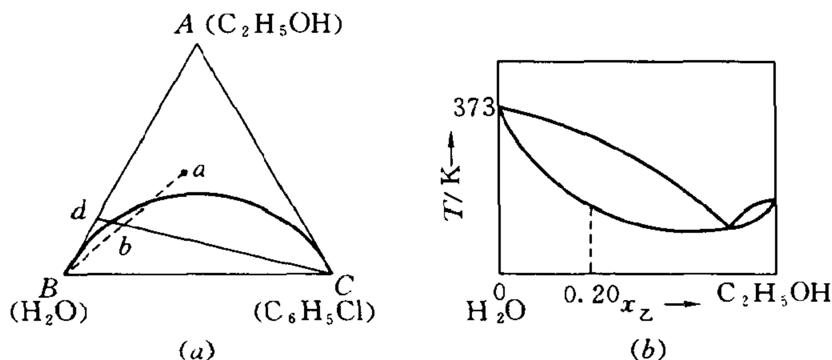



图 5-19

**例 10** 三组分体系 $H_2O$、KI、$I_2$ 在等温等压下的相图如图 5-20(*a*) 所示,坐标采用摩尔分数,该三组分体系有一化合物生成,其组成为 $KI \cdot I_2 \cdot H_2O$。

(*a*) 完成该相图,标明各区的相。

(*b*) 有一溶液含 75%$H_2O$,20%KI,5%$I_2$,在常温常压下蒸发,

指出其蒸发过程的相变情况。

(*c*) 当蒸发到含 50% $H_2O$ 时，处于什么相态，相对含量为多少？

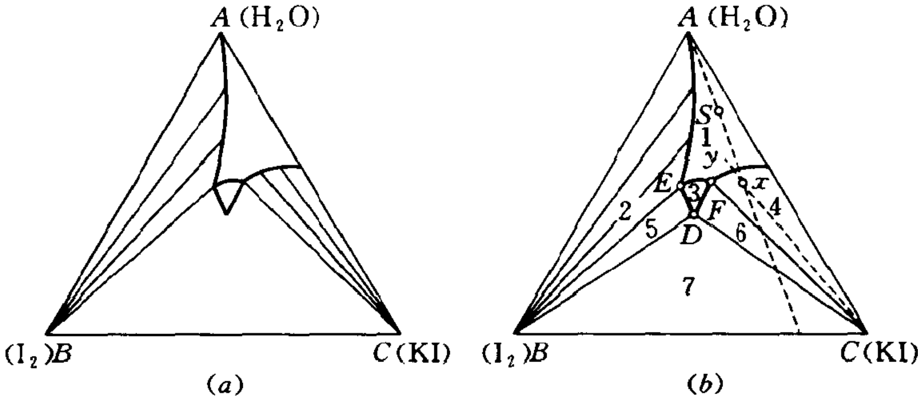



图 5-20

**解** (*a*) 化合物 $KI \cdot I_2 \cdot H_2O$ 中各物的含量换算成摩尔分数后，从图中可知，其组成即为 *D* 点。连 *BD*、*CD* 即完成该相图。各区域的相态如下：

| 相　　区 | 相　　　　态 |
|---|---|
| 1 | *L*(溶液、单相区) |
| 2 | $L + S_{I_2}$ |
| 3 | $L_1$(组成为 *E*) + $L_2$(组成为 *F*) + $S_D$(化合物) |
| 4 | $L + S_{KI}$ |
| 5 | *L*(组成为 *E*) + $S_{I_2}$ + $S_D$ |
| 6 | *L*(组成为 *F*) + $S_D$ + $S_{KI}$ |
| 7 | $S_{I_2} + S_{KI} + S_D$ |

(*b*) 含 75% $H_2O$、20% KI、5% $I_2$ 的物系位于图中 *S* 点，根据背向性规则，蒸发过程沿 *AS* 变化，当进入区域 4 时开始析出固态 KI，呈固液两相平衡。继续蒸发水分进入区域 6，开始析出固态化

合物 $D$，呈一液二固平衡。当物系进入区域 7 时，固态 $I_2$ 开始析出。此时物系全部凝固，呈三个固相平衡。

(c) 当上述体系蒸发至 $x_{H_2O} = 50\%$ 时，位于图中 $x$ 点，处于 $(L + S_{KI})$ 二相平衡区，连 $Cx$ 交该区液线为 $y$，该点组成为 $55\% H_2O$，$35\%KI$，$10\% I_2$。该平衡的固液二相的相对含量可以用杠杆规则求算：

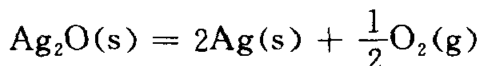
$$\overline{cx} \cdot W_{KI} = \overline{xy} \cdot W_l$$

$$\frac{W_{KI}}{W_l} = \frac{\overline{xy}}{\overline{cx}} = \frac{1}{10}$$

即固态 KI 和饱和了 KI 的溶液的相对含量为 1∶10。

## 三　习题解答

**1.** $Ag_2O$ 分解的计量方程为



$$Ag_2O(s) = 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

当用 $Ag_2O(s)$ 进行分解时，体系的组分数、自由度和可能平衡共存的最大相数各为多少？

**解**　$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$\Phi = 3$(二固，一气)

$f = C + 2 - \Phi = 4 - \Phi = 4 - 3 = 1$

$f_{min} = 0, \Phi_{max} = C + 2 = 4$

**2.** 指出下列各体系的独立组分数、相数和自由度数各为若干？

(1) $NH_4Cl(s)$ 部分分解为 $NH_3(g)$ 和 $HCl(g)$ 达平衡。(在抽空容器中)

(2) 若在上述体系中额外再加入少量 $NH_3(g)$。

(3) $NH_4HS(s)$ 和任意量的 $NH_3(g)$ 和 $H_2S(g)$ 混合达到平衡。

(4) $C(s)$ 与 $CO(g)$、$CO_2(g)$、$O_2(g)$ 在 973K 时达到平衡。

**解**　(1) $NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g)$

$C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$

$\Phi = 2$(一固,一气)

$f = C + 2 - \Phi = 1$

(2) 在上述体系中加入少量 $NH_3(g)$ 后,浓度限制条件消失了,$R' = 0$

$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$\Phi = 2$

$f = C + 2 - \Phi = 4 - 2 = 2$

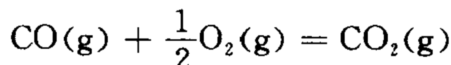
(3) $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$

$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$\Phi = 2$(一固,一气)

$f = C + 2 - \Phi = 4 - 2 = 2$

(4) $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$



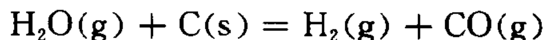
$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$

$C = S - R - R' = 4 - 2 - 0 = 2$

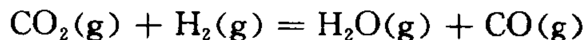
$\Phi = 2$(一固,一气)

$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi = 1$

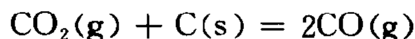
**3.** 在制水煤气的过程中,$H_2O(g)$、$C(s)$、$CO(g)$、$H_2(g)$ 和 $CO_2(g)$ 等五种物质相互建立如下三个平衡:



$H_2O(g) + C(s) = H_2(g) + CO(g)$



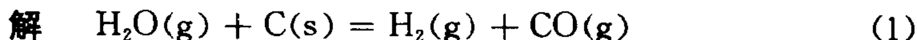
$CO_2(g) + H_2(g) = H_2O(g) + CO(g)$



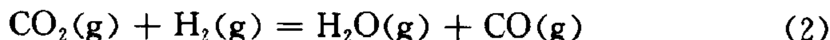
$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g)$

该体系的独立组分数为多少?

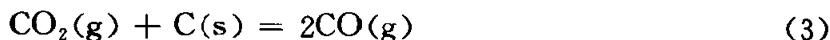
**解**



$H_2O(g) + C(s) = H_2(g) + CO(g)$ (1)



$CO_2(g) + H_2(g) = H_2O(g) + CO(g)$ (2)



$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g)$ (3)

(3) 式减去(2) 等于(1) 式,独立的化学平衡数 $R = 2$,

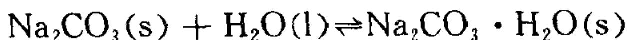
$C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$

**4.** 已知 $Na_2CO_3(s)$ 和 $H_2O(l)$ 可以组成的水合物有 $Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$，$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$ 和 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$。

(1) 在 101.325kPa 与 $Na_2CO_3$ 水溶液及冰平衡共存的含水盐最多可有几种？

(2) 在 293.15K 时与水蒸气平衡共存的含水盐最多可有几种？

**解** 当无含水盐生成时，$S = 2$，当有含水盐生成时，每增加一种含水盐就增加一个化学平衡条件



$$Na_2CO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$$

每增加 $n$ 个含水盐就增加 $n$ 个独立的化学平衡条件

$$C = (S + n) - (R + n) - R'$$

$$(S + n) - (0 + n) - 0 = S = 2$$

所以该体系中不管有多少种含水盐，独立组分数永远为 2。

(1) 恒压下：$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi$

$f^*$ 最小为零，$\Phi$ 最多为 3 相。现已有 $Na_2CO_3$ 水溶液和冰二相共存，则最多还可能出现一种含水盐。

(2) 恒温下：$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi$

$f^*$ 最小为零，$\Phi$ 最多为 3 相，与水蒸气共存时最多还可能出现两种含水盐。

**5.** $CaCO_3(s)$ 在不同温度下达到分解平衡，这时 $CO_2$ 的压力为：

| 温度 $T$/K | 773 | 873 | 973 | 1073 | 1170 | 1273 | 1373 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_{CO_2}$/Pa | 9.7 | 245 | 2959 | $2.23 \times 10^4$ | $1.01 \times 10^5$ | $3.92 \times 10^5$ | $1.17 \times 10^8$ |

(1) 绘出 $p$-$T$ 图，指出各区中的相。

(2) 若在不含 $CO_2$ 的空气中加热 $CaCO_3$，什么温度开始分解？

(3) 若在一个带盖的坩埚中加热（设压力与外界相等，但空气不能进入坩埚），问在什么温度下 $CaCO_3$ 能完全分解？

(4) 烧生石灰时，若窑中气体不与外界对流，为了使 $CaCO_3$ 不

断分解，窑的温度应如何调节？

(5) 若用焦炭作燃料，通入空气的量恰能使所有焦炭燃烧为 $CO_2$，燃烧后的气体从窑顶逸出，在这种情况下窑的温度应维持在多少度？

**解** (1) 绘制 $CaCO_3$ 的分解温度和分解压力的关系图，$T$-$p$ 图（见图 5-21）。

图中曲线为 $CaCO_3$ 分解达平衡时的三相共存线。



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

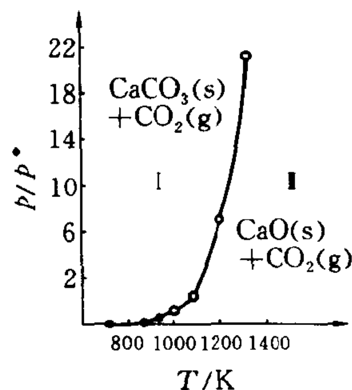



图 5-21

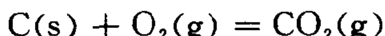
在区域 I 中，当温度恒定时，$CO_2(g)$ 的压力大于分解平衡时的压力，此时分解反应向左移动，$CaO(s)$ 全部转化为 $CaCO_3(s)$，为 $CaCO_3(s)$ 和 $CO_2(g)$ 二相共存。在区域 II 中，当温度恒定时，$CO_2(g)$ 的压力小于平衡压力，反应右移，$CaCO_3(s)$ 全部分解为 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$，为 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 二相共存区。

(2) 若在不含 $CO_2$ 的空气中加热 $CaCO_3(s)$，温度略小于 800K 即开始分解。

(3) 假设坩埚盖没有重量，需要 $p_{CO_2} = p^\ominus$ 时方能使 $CaCO_3(s)$ 开始分解，若要完全解离，必须使 $p_{CO_2} > p^\ominus$，此时温度必须大于 1170K。

(4) 窑内空气中含 $CO_2$ 量忽略不计，开始分解温度略低于 800K 即可。由于窑中空气不与外界对流，窑内 $p_{CO_2}$ 逐渐增大，其分解温度也不断升高。在窑壁强度允许的前提下，应提高窑内温度才能使 $CaCO_3$ 不断分解。

(5) 空气中氧的分压为 $0.21 \times p^\ominus = 21278\text{Pa}$



$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$$

窑中 $CO_2(g)$ 分压也为 21278Pa，相应于该压力的平衡温度从图

5-21 可见为 1100K 左右。所以窑中温度应维持在 1100K 左右。

**6.** 氧化银($Ag_2O$) 分解时，在不同温度的氧气压力为：

| $T$/K | 401 | 417 | 443 | 463 | 486 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p_{co_2}$/kPa | 10.1 | 20.3 | 50.7 | 101.3 | 202.6 |

(1) 在空气中加热银粉，试问在 413 和 423K 时，是否会有 $Ag_2O$ 生成？

(2) 如何才能使氧化银加热到 443K 时而不分解？

**解** 绘制 $p$-$T$ 图，得氧化银分解平衡时的 $p$-$T$ 曲线。曲线左上方为 $Ag_2O(s)$ 和 $O_2(g)$ 的稳定区，因为在该区域中氧的压力大于同温下氧化银分解平衡时氧的压力，使平衡左移，在 $O_2(g)$ 充足条件下，$Ag(s)$ 全部消耗掉成为 $Ag_2O(s)$ 和剩余的 $O_2(g)$。曲线右下方为 $Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的稳定区。因为在此区域区，氧的压力小于同温下氧化银分解平衡时氧的压力，使平衡右移，$Ag_2O(s)$ 全部分解为 $Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$。

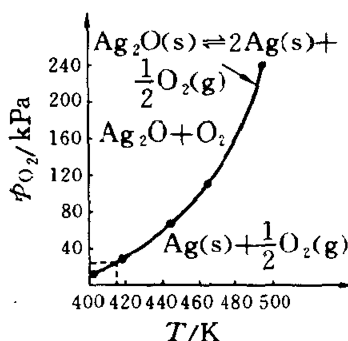



图 5-22

(1) 空气中氧的分压为

$$0.21 \times p^\circ = 0.21 \times 101.325\text{kPa} = 21.278\text{kPa}$$

在 413K 时，$Ag_2O(s)$ 的平衡分解压力从曲线上找得为 16.0kPa，如在空气中加热银粉，由于空气中氧的压力大于同温下 $Ag_2O(s)$ 的平衡分解压力，所以反应左移可以制得 $Ag_2O(s)$。在 423K 时，氧的平衡分压 $p_{O_2}$ 约为 25kPa，小于空气中氧的分压，平衡右移，所以这时 $Ag_2O$ 不可能生成。

(2) 在 443K 时氧化银的分解压力为 50.7kPa，要在该温度下加热氧化银而不分解必须使氧的分压大于 50.7kPa。

7. 右图是碳的相图，试根据该图回答下列问题。

(1) 说明曲线 $OA$、$OB$、$OC$ 分别代表什么？

(2) 说明 $O$ 点的含意。

(3) 碳在室温及 101.325kPa 下，以什么状态稳定存在？

(4) 在2000K时，增加压力，使石墨转变成金刚石是一个放热反应，试从相图判断两者的摩尔体积 $V_m$ 哪个大？

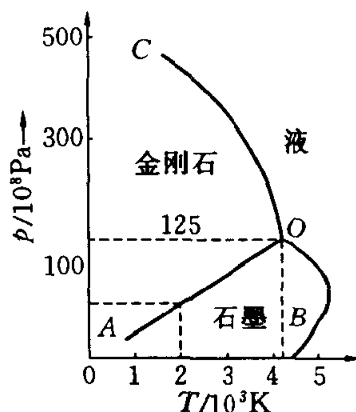



图 5-23

(5) 试从图上估计 2000K 时，将石墨变为金刚石需要多大压力？

**解** (1) $OA$ 线表示石墨、金刚石晶形转化的两相平衡共存线，$OB$为石墨和液态碳的固液平衡共存线，$OC$线为金刚石和液态碳的固液平衡共存线。在这三条线上，$\Phi=2$，$f=1$，温度和压力只有一个是可以独立变动的。

(2) 点 $O$ 是三条曲线的交点，为三相点，即石墨、金刚石、液态三相平衡点，$\Phi=3$，$f=0$，该点的温度和压力是恒定的。

(3) 碳在室温及 101.325kPa 下，此点位于石墨单相区，以石墨形态稳定存在。

(4) 石墨 $\rightleftharpoons$ 金刚石

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\mathrm{trs}}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\mathrm{trs}}V_{\mathrm{m}}}$$

$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}>0$(因为 $OA$ 的斜率大于零)

$\Delta_{\mathrm{trs}}H_{\mathrm{m}}<0$(石墨转变为金刚石为放热反应)

则 $\Delta_{trs}V_m < 0$

$$\Delta_{trs}V_m = V_m(金) - V_m(石) < 0$$

则 $V_m(金) < V_m(石)$。

(5) 2000K 时，欲使石墨变为金刚石，从图上估计 $p$ 约为 $5.2 \times 10^9$Pa。

**8.** 在 101.325kPa 时使水蒸气通入固态碘($I_2$)和水的混合物，蒸馏进行的温度为 371.6K，使馏出的蒸气凝结，并分析馏出物的组成。已知每 0.10kg 水中有 0.0819kg 碘。试计算该温度时固态碘的蒸气压。

**解** $$\frac{p_{H_2O}}{p_{I_2}} = \frac{py_{H_2O}}{py_{I_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{I_2}} = \frac{W_{H_2O}M_{I_2}}{W_{I_2}M_{H_2O}}$$

$$= \frac{(0.10\text{kg})(0.254\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}{(0.0819\text{kg})(0.01802\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})}$$

$$= 17.21$$

$$p_{H_2O} + p_{I_2} = 101325\text{Pa}$$

$$\frac{101325\text{Pa} - p_{I_2}}{p_{I_2}} = 17.21$$

$$p_{I_2} = 5564\text{Pa}$$

**9.** 已知固体苯的蒸气压在 273.15K 时为 3.27kPa，293.15K 时为 12.303kPa，液体苯的蒸气压在 293.15K 时为 10.021kPa，液体苯的摩尔蒸发热为 $34.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。求

(1) 303.15K 时液体苯的蒸气压。

(2) 苯的摩尔升华热。

(3) 苯的摩尔熔化热。

**解** (1) $$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m^\circ(苯)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{p_2}{10.02\text{kPa}} = \frac{34170\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{293.15\text{K}} - \frac{1}{303.15\text{K}}\right)$$

$$p_2 = 15.91\text{kPa}$$

(2) $\ln\dfrac{p_2}{p_1} = \dfrac{\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(\text{苯})}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$

$$\ln\frac{12.303\text{kPa}}{3.27\text{kPa}} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(\text{苯})}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273.15\text{K}} - \frac{1}{293.15\text{K}}\right)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(\text{苯}) = 44.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus(\text{苯}) = \Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus(\text{苯}) - \Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus(\text{苯})$

$$= 44.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 34.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 9.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**10.** NaCl-$H_2O$ 所成的二组分体系，在 252K 时有一个低共熔点，此时冰、NaCl·$2H_2O$(固)和浓度为 22.3%(质量分数，下同)的 NaCl 水溶液平衡共存。在 264K 时不稳定化合物(NaCl·$2H_2O$)分解，生成无水 NaCl 和 27% 的 NaCl 水溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响不大(当温度升高时，溶解度略有增加)。

(1) 试绘出相图，并指出各部分存在的相平衡。

(2) 若有 1.00kg28% 的 NaCl 溶液，由 433K 冷却到 263K，问在此过程中最多能析出多少纯 NaCl？

**解** (1) 绘图分析：

($a$) 根据题意，不稳定化合物为 NaCl·$2H_2O$。其组成为 $W_{\text{NaCl}}/(W_{\text{NaCl}} + W_{H_2O}) = 0.619$。在质量分数为 0.619 处作一垂线 $EF$，该不稳定化合物在 264K 分解，故垂线顶端 $F$ 点至 264K，该温度下不稳定化合物分解为无水 NaCl 和含 27%NaCl 的水溶液。过 $F$ 点的水平线一端与纯 NaCl 垂线

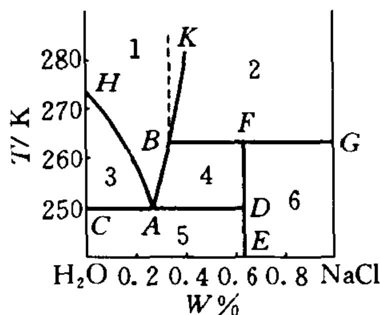



图 5-24

相交，另一端达 27% 处。

(*b*) 根据题意，低共熔温度为 252K，在该温度处有一根三相共存水平线(*CAD*)，一相为冰与纯水垂线交于 *C* 点，一相为不稳定化合物 $NaCl \cdot 2H_2O(s)$(与 *EF* 线交于 *D* 点)，另一相为含 NaCl22.3% 的水溶液为点 *A*。

(*c*) 水的冰点 273K 处为点 *H*，连 *HA* 为冰点下降曲线。

(*d*) 连结 *AB*，此线为不稳定化合物的溶解度随温度的变化曲线。过 *B* 点作 *BK* 斜线，在温度升高时 NaCl 溶解度略有增加。

图中各区域的相态为：

| | |
|---|---|
| 1—$L$ | 2—$S_{NaCl} + L$ |
| 3—$L + S_{H_2O}$ | 4—$S_{NaCl\cdot 2H_2O} + L$ |
| 5—$S_{H_2O} + S_{NaCl\cdot 2H_2O}$ | 6—$S_{NaCl\cdot 2H_2O} + S_{NaCl}$ |

(2) 当 1.0kg 含 NaCl28% 的水液从 433K 冷却到 263K 时，已开始析出 NaCl(s)，当温度接近 264K 时，析出的 NaCl 量可利用杠杆规则求算：

$$W_L(28 - 27) = W_{NaCl}(100 - 28)$$

$$1kg \times 1 = W_{NaCl} \times 72$$

$$W_{NaCl} = 0.0137kg$$

**11.** Mg(熔点 924K) 和 Zn(熔点 692K) 的相图具有两个低共熔点，一个为 641K(3.2%Mg，质量分数，下同)，另一个为 620K(49%Mg)，在体系的溶点曲线上有一个最高点 863K(15.7%Mg)。

(1) 绘出 Mg 和 Zn 的 *T*-*x* 图，并标明各区中的相。

(2) 分别指出含 80%Mg 和 30%Mg 的两个混合物从 973K 冷却到 573K 的步冷过程中的相变，并根据相律予以说明。

(3) 绘出含 49%Mg 的熔化物的步冷曲线。

**解** 将质量分数换算成摩尔分数

$$x_{Mg} = \frac{(W/M)_{Mg}}{(W/M)_{Mg} + (W/M)_{Zn}}$$

| $W_{Mg}/\%$ | 3.2 | 49 | 15.7 | 80 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_{Mg}$ | 0.082 | 0.721 | 0.334 | 0.915 | 0.536 |

(1) 在体系熔点曲线上有一最高点，温度为863K，组成$x_{Mg}$为0.334，说明在该组成处有一稳定化合物C。该体系有两个低共熔点，有两条三相共存水平线，低共熔点的温度和组成分别为641K、$x_{Mg} = 0.082$和620K，$x_{Mg} = 0.721$。

图中各区域状态如下：

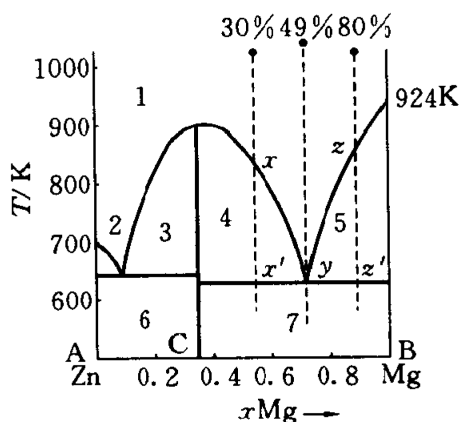



图 5-25($a$)

1—$L$

2—$S_{Zn} + L$

3—$S_C$(稳定化合物) $+ L$

4—$S_C + L$

5—$S_{Mg} + L$

6—$S_{Zn} + S_C$

7—$S_C + S_{Mg}$

(2) 三个不同组成的熔液自高温冷却时其步冷线绘制如图 5-25(*b*)、(*c*)、(*d*)，在步冷过程中的相变情况如下所述。

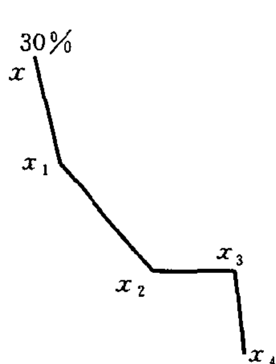



图 5-25(*b*)

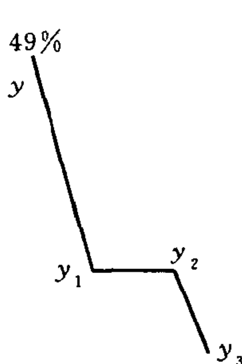



图 5-25(*c*)

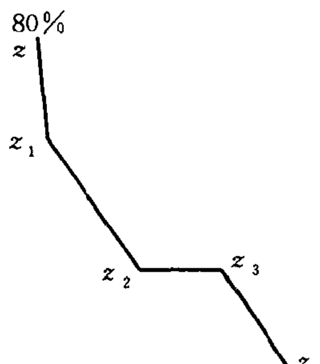



图 5-25(*d*)

30% 组成：

$x—x_1$：$\Phi = 1(L) \quad f^* = 2(T, x)$

$x_1—x_2$：$\Phi = 2(L + S_C) \quad f^* = 1(T)$

$x_2—x_3$：$\Phi = 3(S_C + L_+ S_B) \quad f^* = 0$

$x_3—x_4$：$\Phi = 2(S_C + S_B) \quad f^* = 1(T)$

49% 组成：

$y—y_1$：$\Phi = 1(L) \quad f^* = 2(T, x)$

$y_1—y_2$：$\Phi = 3(S_C + L + S_B) \quad f^* = 0$

$y_2—y_3$：$\Phi = 2(S_C + S_B) \quad f^* = 1(T)$

80% 组成：

$z—z_1$：$\Phi = 1(L) \quad f^* = 2(T, x)$

$z_1—z_2$：$\Phi = 2(L + S_B) \quad f^* = 1(T)$

$z_2—z_3$：$\Phi = 3(S_C + L + S_B) \quad f^* = 0$

$z_3—z_4$：$\Phi = 2(S_C + S_B) \quad f^* = 1(T)$

**12.** Ni-Cu 体系从高温逐渐冷却时，得到下列数据，试画出相图，并指出各部分存在的相。

| Ni 的质量分数 | 0 | 10 | 40 | 70 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| 开始结晶的温度 /K | 1356 | 1413 | 1543 | 1648 | 1725 |
| 结晶终了的温度 /K | 1356 | 1373 | 1458 | 1583 | 1725 |

(1) 今有含 50%Ni 的合金，使之从 1673K 冷到 1473K，问在什么温度开始有固体析出？此时析出的固相的组成为何？最后一滴熔化物凝结时的温度是多少，此时液态熔化物的组成为何？

(2) 把浓度为 30%Ni 的合金 0.25kg 冷到 1473K 时，试问 Ni 在熔化物和固溶体的数量各为若干？

**解**　绘制相图如下：

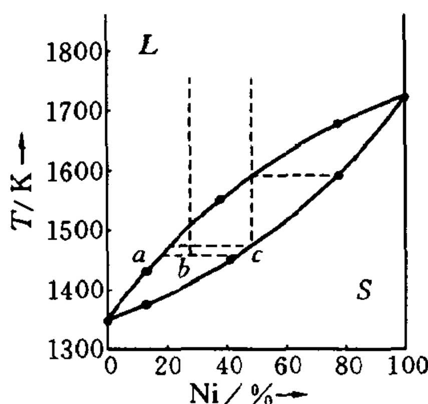



图 5-26

(1) 当含 50% 的 Ni 合金从 1673K 冷到 1473K 时，在 1583K 处开始析出固体，组成为 70%Ni。最后一滴熔液凝结时温度为 1498K，液态组成为 27%Ni。

(2) 将 0.25kg30%Ni 合金冷到 1473K 时，熔化物和固溶体的数量用杠杆规则获得：

$$W_l \cdot \overline{ab} = W_s \overline{bc}$$

$$W_l \times 8.0 = (0.25\text{kg} - W_l) \times 14$$

$W_l = 0.1591\text{kg}$

在液相熔化物中 Ni 的含量为:

$W_l^{Ni} = 0.1591\text{kg} \times 22\% = 0.035\text{kg}$

固溶体中 Ni 的含量为:

$W_s^{Ni} = (0.025\text{kg} - 0.1591\text{kg}) \times 44\% = 0.040\text{kg}$

**13.** 右图是 $SiO_2$-$Al_2O_3$ 体系在高温区间的相图,本相图在耐火材料工业上具有重要意义。在高温下,$SiO_2$ 有白硅石和鳞石英两种变体,$AB$ 是这两种变体的转晶线,$AB$ 线之上为白硅石,之下为鳞石英。

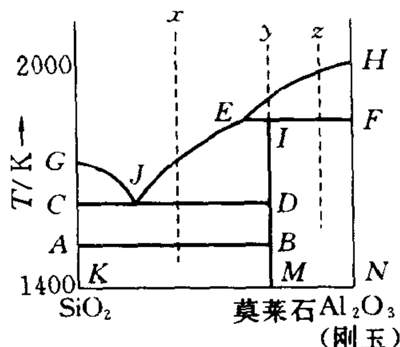



图 5-27(a)

(1) 指出各相区分别由哪些相组成;

(2) 图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存;

(3) 画出从 $x$、$y$、$z$ 点冷却的步冷曲线。

(莫莱石的组成为 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$)

**解** (1) 各相区的相态如下:

$GJEH$ 线以上 ——(熔液单相区)$L$

$GCJ$——$S_{SiO_2} + L$

$EHF$——$S_{Al_2O_3} + L$

$JEID$——$S_{\text{莫莱石}} + L$

$CDBA$——$S_{\text{白硅石}} + S_{\text{莫莱石}}$

$ABMK$——$S_{\text{鳞石英}} + S_{\text{莫莱石}}$

$IFNM$——$S_{\text{莫莱石}} + S_{Al_2O_3}$

(2) 图中三条水平线均为三相线。

$EF$——$L(E) + S_{\text{莫莱石}} + S_{Al_2O_3}$

$CD$——$L(J) + S_{白硅石} + S_{莫莱石}$

$AB$——$S_{白硅石} + S_{鳞石英} + S_{莫莱石}$

(3) 从 $x$、$y$、$z$ 开始冷却的步冷曲线如下：

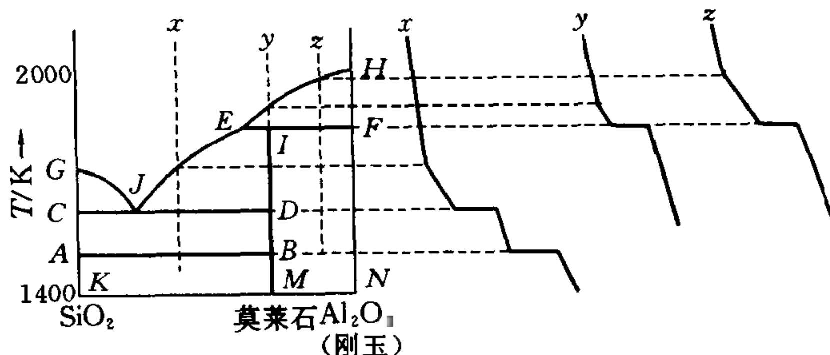
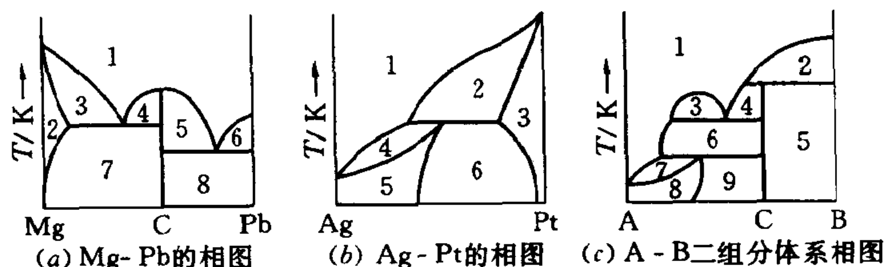



图 5-27($b$)　　图 5-27($c$)

**14.** 指出下列二组分凝聚体系相图中各部分中的相。




($a$) Mg-Pb的相图　($b$) Ag-Pt的相图　($c$) A-B二组分体系相图

图 5-28

**解**　($a$)

1— 液相 $L$　　5—$S_C + L$

2— 固溶体 $\alpha$　　6—$S_{Pb} + L$

3—$\alpha + L$　　7—$\alpha + S_C$

4—$S_C$(稳定化合物) $+ L$　　8—$S_C + S_{Pb}$

($b$)

1—$L$(液相)　　4—$\beta + L$

2 — $\alpha + L$　　5— 固溶体 $\beta$

3— 固溶体 $\alpha$　　6—$\beta + \alpha$

($c$)

1—$L$(液相)　　6—$S_C + L$

2—$S_B + L$　　7—$\alpha + L$

3—$L_1 + L_2$(二液层共轭)　　8— 固溶体 $\alpha$

4—$S_C + L$　　9—$\alpha + S_C$

5—$S_C + S_B$

**15.** 固态和液态 $UF_4$ 的蒸气压(单位：Pa)分别为

$$\ln\left(\frac{p(\mathrm{s})}{\mathrm{Pa}}\right) = 41.67 - \frac{10017}{T/\mathrm{K}}$$

$$\ln p\left(\frac{p(\mathrm{l})}{\mathrm{Pa}}\right) = 29.43 - \frac{5899.5}{T/\mathrm{K}}$$

计算固、液、气三相共存时(三相点)的温度和压力。

**解**　三相共存时

$$\ln\left(\frac{p(\mathrm{s})}{\mathrm{Pa}}\right) = \ln\left(\frac{p(\mathrm{l})}{\mathrm{Pa}}\right)$$

$$41.67 - \frac{10017}{T/\mathrm{K}} = 29.43 - \frac{5899.5}{T/\mathrm{K}}$$

$$T = 336.4\mathrm{K}$$

将 $T$ 代入题中任何一式

$$\ln\left(\frac{p(\mathrm{s})}{\mathrm{Pa}}\right) = 41.67 - \frac{10017}{336.4} = 11.89$$

$$p = 1.462 \times 10^5\mathrm{Pa}$$

**16.** 某高原地区大气压力只有 61.33kPa，如将下列四种物质在该地区加热，问哪种物质将直接升华？

| 物　　质 | | 汞 | 苯 | 氯苯 | 氩 |
|---|---|---|---|---|---|
| 三相点的 | $T$/K | 234.28 | 278.62 | 550.2 | 93.0 |
| 温度、压力 | $p$/Pa | $1.69 \times 10^{4}$ | 4813 | $5.73 \times 10^4$ | $6.87 \times 10^4$ |

**解** 升华是指从固态直接转化为气态，在单组分体系相图中从固态加热越过气固平衡线进入气相区，即可达到升华，但压力必须在三相点平衡压力以下。

现已知高原气压为 61.33kPa，对照四种物质的三相点的压力。汞、苯、氯苯的三相点压力均比 61.33kPa 低，只有氩的三相点平衡压力为 68.7kPa 比高原气压高，才有可能将固态氩置于高原区加热时进行直接升华。

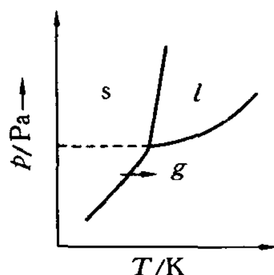



图 5-29

**17.** 电解 LiCl 制备金属锂时，由于 LiCl 熔点高（878K），通常选用比 LiCl 难电解的 KCl（熔点 1048K）与其混合。利用低共熔点现象来降低 LiCl 熔点，节省能源。已知 LiCl(A)-KCl(B) 物系的低共熔点组成为含 $W_B = 0.50$，温度为 629K。在 723K 时，KCl 含量 $W_B = 0.43$ 时的熔化物冷却析出 LiCl(s)，而 $W_B = 0.63$ 时析出 KCl(s)。

(1) 绘出 LiCl-KCl 的熔点 - 组成相图。

(2) 电解槽操作温度为何不能低于 629K？

**解** (1) 据题意 LiCl 和 KCl 混合物在 629K，质量分数 $W_{KCl}$ 为 0.50 时，有一低共熔物。通过该点 $c$ 应有一根三相平衡共存线 $ab$。当 $W_{KCl}$ 为 0.43 时，熔化物从高温冷却到 723K 析出 LiCl(s)，说明该点 $d$ 一定落在 LiCl 的凝固点下降曲线上。同理 $e$ 点（723K、$W_{KCl}$ 为 0.63）一定落在 KCl 的凝固点下降曲线上。LiCl(A) 和 KCl(B) 的凝固点分别为 878K（$f$ 点）和 1048K（$g$ 点），连结 $fdc$；$gec$ 曲线即得到完整相图。

(2) 电解槽操作温度如果低于 629K，电解液全部凝固，$Li^+$ 无法向阴极移动而析出金属锂。

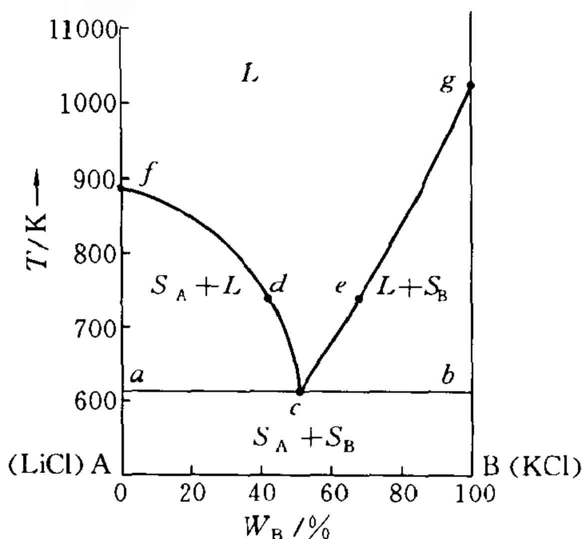



图 5-30

**18.** Pb(熔点 600K) 和 Ag(熔点 1233K) 在 578K 时形成低共熔混合物。已知 Pb 熔化时吸热 $4858J \cdot mol^{-1}$。设熔液是理想溶液，试计算低共熔物的组成。

**解** 熔液是理想溶液则:

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$$

$$\ln x_{Pb} = \frac{4858J \cdot mol^{-1}}{8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}\left(\frac{1}{600K} - \frac{1}{578K}\right)$$

$$x_{Pb} = 0.9636$$

$$x_{Ag} = 0.0364$$

* **19.** 在 298.15K 时 $H_2O$-$C_2H_5OH$-$C_6H_6$ 所组成的三组分体系在一定浓度范围内部分互溶而分成两层，共轭层的组成列于下表:

| 第　一　层 | | 第　二　层 |
|---|---|---|
| $C_6H_6$ 的质量分数 | $C_2H_5OH$ 的质量分数 | $H_2O$ 的质量分数 |
| 1.3 | 38.7 | |
| 9.2 | 50.8 | |
| 20.0 | 52.3 | 3.2 |
| 30.0 | 49.5 | 5.0 |
| 40.0 | 44.8 | 6.5 |
| 60.0 | 33.9 | 13.5 |
| 80.0 | 17.7 | 34.0 |
| 95.0 | 4.8 | 65.5 |

请画出相图和连结线。

**解**　利用第一层数据绘制一对部分互溶曲线。

利用第二层数据绘制连结线。方法如下：用第二层中水的百分含量值作 $BC$ 边（或 $AB$ 边）的平行线与部分互溶曲线相交，该交点即为第二层的相点，与对应的第一层相点连结即为连结线。同理可获得若干条连结线（见图 5-31）。

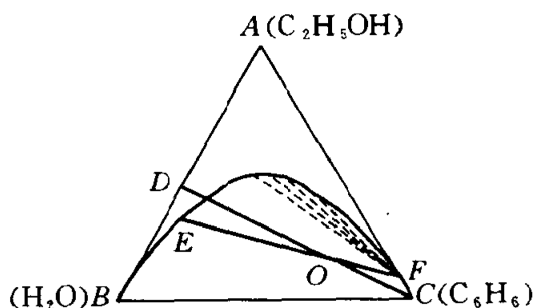



图 5-31

**20.** 今有 0.025kg 含乙醇为 46% 的水溶液，拟用苯萃取其中乙醇，问若用 0.10kg 苯一次萃取，能从水溶液中萃取出多少乙醇？（参阅前题的相图）

**解**　46%的乙醇水溶液用$D$点表示，加入0.10kg苯后物系点沿$DC$变化，其组成为：

$$W_{苯}\% = \frac{0.10\text{kg}}{0.10\text{kg} + 0.025\text{kg}}\% = 80.0\%$$

$$W_{乙}\% = \frac{0.025\text{kg} \times 46\%}{0.125\text{kg}}\% = 9.20\%$$

$$W_{H_2O}\% = \frac{0.025\text{kg} \times 54\%}{0.125\text{kg}}\% = 10.8\%$$

此点组成恰好落在$DC$线与连结线$EF$的交点$O$上，应用杠杆规则

$$W_E\overline{EO} = W_F\overline{OF}$$

$$(0.125\text{kg} - W_F) \times 3.20 = W_F \times 0.55$$

$$W_F = 0.1067\text{kg}$$

苯层$F$点组成从图上查得：

$$W_{苯} = 95.0\% \quad W_{乙}\% = 4.8\% \quad W_{水} = 0.2\%$$

萃取出乙醇的质量为$0.1067\text{kg} \times 4.8\% = 5.1 \times 10^{-3}\text{kg}$

*21. (1) 在863K和$4.4 \times 10^6$Pa时，固体红磷、液态磷和磷蒸气处于平衡；(2) 在923K和$1.0 \times 10^7$Pa时，液态磷、固态黑磷和固态红磷处于平衡；(3) 黑磷、红磷和液态磷的密度分别为$2.70 \times 10^3$、$2.34 \times 10^3$和$1.81 \times 10^3$，单位都是$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$；(4) 黑磷转化为红磷时吸收热量。

(甲) 根据以上数据画出磷相图的示意图。

(乙) 黑磷和红磷的熔点随压力怎样变化。

**解**　(1) 根据题意，在863K、$4.4 \times 10^6$Pa时有三相平衡共存，$p_{s,\text{Red}} \rightleftharpoons p(\text{l}) \rightleftharpoons p(\text{g})$，此点为三相点见图中$a$点。依据克拉贝龙方程式：

$$\frac{\text{d}p}{\text{d}T} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

固气平衡和气液平衡的$\text{d}p/\text{d}T$一定为正值。固液平衡线的$\text{d}p/\text{d}T$视密度而定，现已知$\rho_{s,\text{Red}} > \rho_l$，则$V_m(\text{s,Red}) < V_m(\text{l})$，当$p(\text{s},$

Red)$\rightleftharpoons p$(l) 时，$\Delta_{fus}H_m > 0$，$\Delta_{fus}V_m = V_m(l) - V_m(s,Red) > 0$，则 $dp/dT > 0$。

（2）据题意，在923K 和$1.0 \times 10^7$Pa 时有三相平衡共存 $p(l) \rightleftharpoons p(s,Black) \rightleftharpoons p(s,Red)$，此点为三相点，见图中 $b$。已知：$p(s,Black) \rightleftharpoons p(s,Red)$ 时 $\Delta_{fus}H_m > 0$，$V_m(s,Red) > V_m(s,Black)$，则 $\Delta V > 0$，故 $dp/dT > 0$。

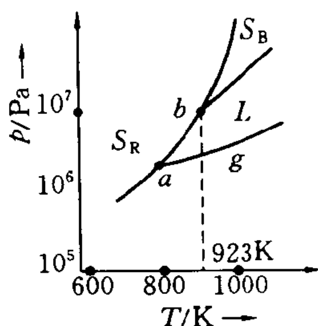



图 5-32

从以上分析绘得磷的相图示意图如图 5-32。

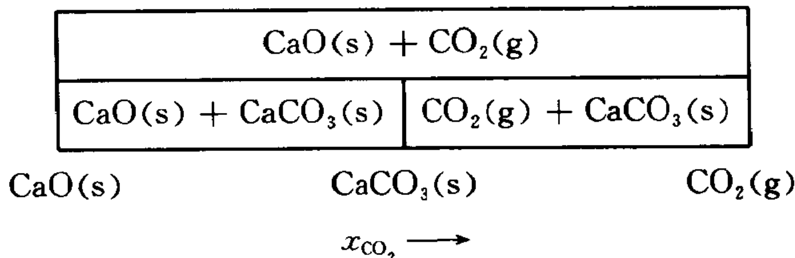
**22.** 在 101.325kPa 下，$CaCO_3(s)$ 分解成 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 在 1169K 时呈分解平衡。

（1）请画出二组分体系 $CaO$-$CO_2$ 在 101.325kPa 时的等压相图。

（2）标出各个相区的相态。

**解** $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

在 $p^\circ$ 下，上述反应在 1169K 时达分解平衡；在 1169K 以上反应右移，$CaCO_3(s)$ 全部分解，$CaCO_3(s)$ 不复存在。在 1169K 以下，在 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 组成的体系中，当 $x_{CaO}(s) > 0.5$ 时，$CO_2(g)$ 全部消耗，由 $CaO(s)$ 和 $CaCO_3(s)$ 两相共存；当 $x_{CO_2} > 0.5$ 时，$CaO(s)$ 全部消耗掉，由 $CO_2(g)$ 和 $CaCO_3(s)$ 两相共存。绘制 $T$-$x$ 图如下：



*23. 已知 $Na_2CO_3$-$Na_2SO_4$-$H_2O$ 的三元相图如下。现有含 $Na_2CO_3$ 质量分数为 90% 的 $Na_2CO_3$ 和 $Na_2SO_4$ 的机械混合物若干，其物系点为 $P$，现欲将其分离提纯，试设计工艺操作路线。图中实线是 290K 时的相图，虚线为 373K 时的相图。

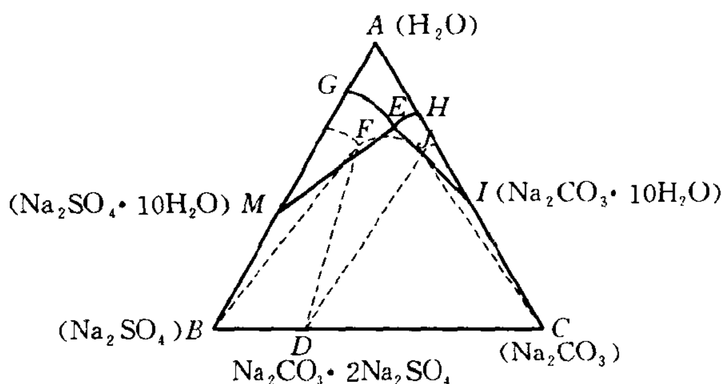


图 5-33($a$)

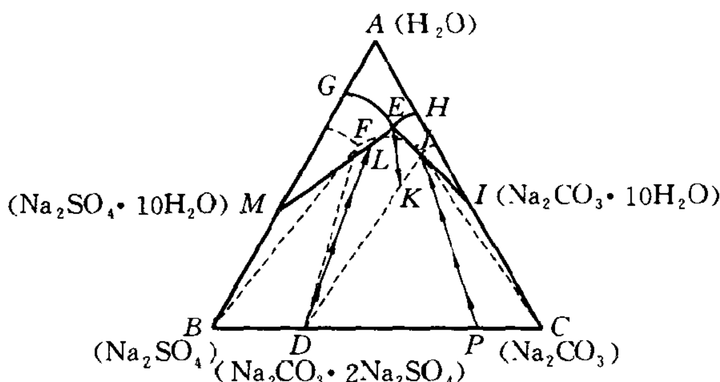


图 5-33($b$)

**解** (1) 在组成为 90%$Na_2CO_3$ 的 $P$ 点加水，使物系点沿 $\overline{PA}$ 线升至 $J$ 点（稍过 $EI$ 线）。升温至 373K，使固体全部溶解，滤去杂质后，将滤液冷却至 290K，进入 $EHI$ 两相区，滤去固相 $I$（$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$），留剩母液(1) 组成为 $E$ 点。

(2) 在母液(1)$E$ 中加水，物系沿 $\overline{AE}$ 线移至 K 点（接近 $JD$

线)，升温至 373K，进入 $FDJ$ 二相区，滤去固相 $D(Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4)$，留剩母液(2)$J$,$J$ 成分可重复步骤(1)操作。

(3) 在固相$D$中加水使物系沿$DA$线移至$L$点(稍过$ME$线)，温控至 290K,进入$GME$二相区,滤去固相$M(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$，留剩母液(1)$E$点,$E$组成可重复步骤(2)处理,经若干次反复操作后弃去母液,即可达到分离提纯的目的。

**24.** 图 5-34($a$)是 298.15K 时$(NH_4)_2SO_4$-$Li_2SO_4$-$H_2O$三组分体系的相图,指出各部分存在的相。若将组成相当于$x$、$y$、$z$点所代表的体系在该温度下分别恒温蒸发,则最先析出何种晶体?并写出复盐和水合盐的分子式。

**解** 该相图中各区域存在的相态如下:

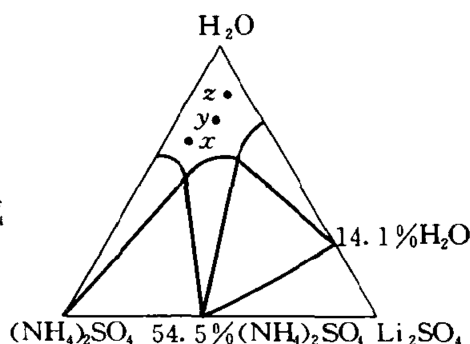


图 5-34($a$)

$Aabcd$—— 溶液 $L$

$abB$——$S_B + L$($B$ 饱和)

$BbD$——$S_B + S_D + L$(组成为 $b$)

$bcD$——$S_D + L$($D$ 饱和)

$cED$——$S_D + S_E + L$(组成为 $c$)

$cdE$ $S_E + L$($E$ 饱和)

$DEC$——$S_D + S_E + S_C$

当将组成相当于$x$、$y$、$z$点所代表的体系在 298K 时分别恒温蒸发,物系点分别沿$\overrightarrow{Ax}$、$\overrightarrow{Ay}$、$\overrightarrow{Az}$方向移动,当$\overrightarrow{Ax}$与$\widehat{ab}$相交时,首先析出固体$B[(NH_4)_2SO_4]$。$\overrightarrow{Ay}$与$\widehat{bc}$相交时,首先析出复盐$D$($D$点含$(NH_4)_2SO_4$的质量分数为 54.5%),可由此算得该复盐的组成为$(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$。$\overrightarrow{Az}$与$\widehat{cd}$相交,首先析出水合物$E$($E$点含水 14.1%),由此算得其组成为$H_2SO_4 \cdot H_2O$。

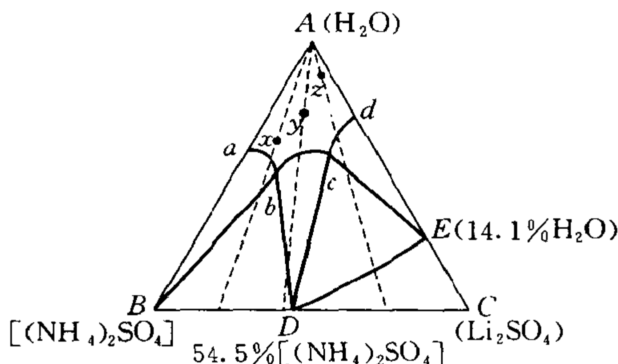



图 5-34(*b*)

## 四　自测题

### (一) 选择题

1. 在含有 C(s)、$H_2O$(g)、CO(g)、$CO_2$(g)、$H_2$(g) 五个物种的平衡体系中，其独立组分数 $C$ 为　(　　)

   (*a*) 3　　(*b*) 2　　(*c*) 1　　(*d*) 4

2. 二元合金处于低共熔温度时物系的自由度 $f$ 为　(　　)

   (*a*) 0　　(*b*) 1　　(*c*) 2　　(*d*) 3

3. 298K 时蔗糖水溶液与纯水达渗透平衡时，整个体系的组分数、相数、自由度数为　(　　)

   (*a*) $C=2\quad \Phi=2\quad f^*=1$

   (*b*) $C=2\quad \Phi=2\quad f^*=2$

   (*c*) $C=2\quad \Phi=1\quad f^*=2$

   (*d*) $C=2\quad \Phi=1\quad f^*=3$

4. $FeCl_3$ 和 $H_2O$ 能形成 $FeCl_3\cdot 6H_2O$，$2FeCl_3\cdot 7H_2O$，$2FeCl_3\cdot 5H_2O$，$FeCl_3\cdot 2H_2O$ 四种水合物，该体系的独立组分数 $C$ 和在恒压下最多可能的平衡共存相数 $\Phi$ 分别为：　(　　)

   (*a*) $C=3,\Phi=4$　　(*b*) $C=2,\Phi=4$

   (*c*) $C=2,\Phi=3$　　(*d*) $C=3,\Phi=5$

5. 对于恒沸混合物,下列说法中错误的是 (　　)

(*a*) 不具有确定组成

(*b*) 平衡时气相和液相组成相同

(*c*) 其沸点随外压的改变而改变

(*d*) 与化合物一样具有确定组成

6. 单组分体系的固液平衡线的斜率 $dp/dT$ 的值 (　　)

(*a*) 大于零　(*b*) 等于零　(*c*) 小于零　(*d*) 不确定

7. A、B 两液体混合物在 $T$-$x$ 图上出现最高点,则该混合物对拉乌尔定律产生 (　　)

(*a*) 正偏差　(*b*) 负偏差　(*c*) 没偏差　(*d*) 无规则

8. 下列过程中能适用方程 $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 的是 (　　)

(*a*) $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$

(*b*) C(石墨)$\rightleftharpoons$C(金刚石)

(*c*) $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons 2HgCl(g)$

(*d*) $N_2(g, T_1, p_1) \rightleftharpoons N_2(g, T_2, p_2)$

9. 某一固体在 25 C 和 101325Pa 压力下升华,这意味着 (　　)

(*a*) 固体比液体密度大

(*b*) 三相点压力大于 101325Pa

(*c*) 三相点温度小于 25 C

(*d*) 三相点的压力小于 101325Pa

10. 在低温下液氦(Ⅰ)和液氦(Ⅱ)有一晶相转变,属于二级相变过程,对二级相变的特征描述在下列说法中那一点是错误的 (　　)

(*a*) 无相变热　(*b*) 相变时无熵变化

(*c*) 相变时二相密度相同　(*d*) 相变时两相的热容相同

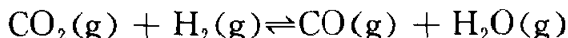
**(二) 填充题**

1. 下列化学反应,同时共存并到达平衡(温度在 900K ～ 1200K

范围内）



$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$



$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$



$H_2O(g) + CO(g) + CaO(s) = CaCO_3(s) + H_2(g)$

该体系的自由度 $f$ 为______。

2. 在 $N_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 共存的体系中加入一种固体催化剂，可生成多种氮的氧化物，则体系的自由度为______。

3. NaCl(s) 和含有稀盐酸的 NaCl 饱和水溶液的平衡体系，其独立组分数为____。

4. 右图为二组分 $A$ 和 $B$ 的 $T$-$x$ 图，当组成为 $M$ 的溶液缓缓冷却至温度 $T_1$ 时，液体中 $A$ 的活度随标准态的选择而异。当以纯固体 $A$ 为标准态时 $a_A$ ____1，当以过冷液体为标准态时，$a_A$ ____1（填 >、=、<）。

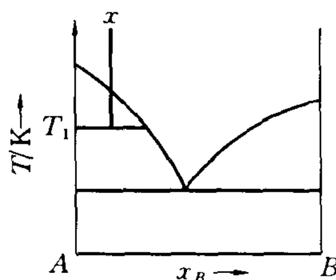



图 5-35

5. $Al_2(SO_4)_3$ 的不饱和溶液，此体系最大物种数为____________，组分数为______，自由度数为______.

6. $CaCO_3(s)$、$BaCO_3(s)$、$BaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 构成的多相平衡体系的组分数为______、相数为________、自由度数为______。

7. 298K 时 A、B 和 C 彼此不发生化学反应，三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡，则该体系的自由度 $f$ 为____，平衡共存的最大相数 $\Phi$ 为__________，在恒温条件下如果向溶液中加组分 A，则体系的压力将______，若向溶液中加入 B，则体系的压力将______。

8. 水在三相点附近的蒸发热和熔化热分别为 45 和 6kJ · $mol^{-1}$，则此时冰的升华热为______kJ · $mol^{-1}$。

**（三）计算题**

1. 固态苯和液态苯的蒸气压与绝对温度的函数关系如下：

$$\ln(p_s/\mathrm{Pa}) = 27.569 - 5320/(T/\mathrm{K})$$

$$\ln(p_l/\mathrm{Pa}) = 23.33 - 4109/(T/\mathrm{K})$$

(*a*) 计算苯的三相点的温度和压力。

(*b*) 计算三相点的熔化热和熔化熵。

2. 某元素 X 在低温下存在三种晶型 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ，在三相点 $O(T, p)$ 附近，三种晶型的摩尔熵的关系为 $S_m(\text{Ⅱ}) > S_m(\text{Ⅲ}) > S_m(\text{Ⅰ})$，摩尔体积的关系为 $V_m(\text{Ⅲ}) > V_m(\text{Ⅰ}) > V_m(\text{Ⅱ})$。试画出该元素的 $p$-$T$ 示意图，并标出各晶型稳定存在的区域。

3. 金属 A 和 B 的熔点分别为 623K 和 553K，由热分析指出，在 473K 时有三相共存，其中一相是含 30%B 的熔化物，其余两相分别是含 20%B 和含 25%B 的固溶体。冷却至 423K 时又呈现三相共存，分别是含 55%B 的熔化物、含 35%B 和 80%B 的两个固溶体。根据以上数据绘出 A-B 二元合金相图，并指出各相区存在的相。

4. $H_2O$-$FeSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$ 的三组分体系相图（见图 5-36），请标出各区相态，$x$ 代表体系状态点。现从 $x$ 点出发制取复盐 $E(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$，请在相图上表示出采取的步骤，并作简要说明。

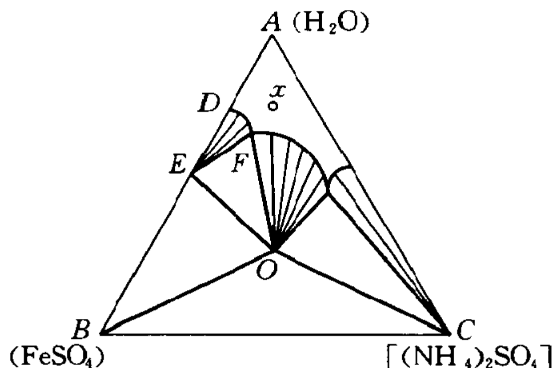



图 5-36

## 自测题答案

（一）1-$a$；2-$b$；3-$b$；4-$c$；5-$d$；6-$d$；7-$b$；8-$a$；9-$b$；10-$d$

（二）1-3；2-3；3-2；4-（=，<）；5-（6，3，3）；6-（3，4，1）；7-（2.5，不变，增大）；8-51

（三）1. ($a$) $T = 279.1\text{K}, p = 4953\text{Pa}$

($b$) $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} = 10068\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}} = 36.07\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 见图 5-37

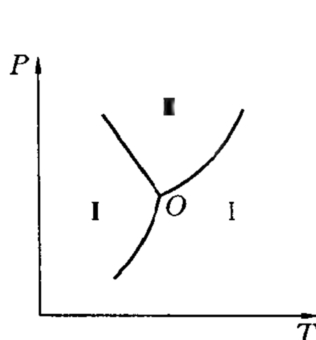


图 5-37

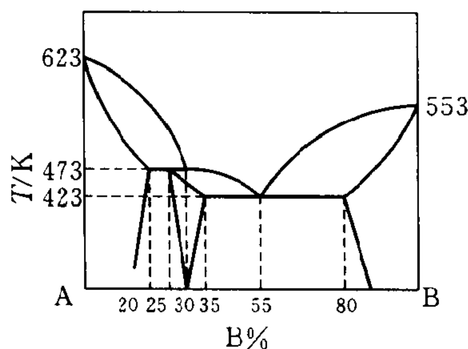


图 5-38

3. 见图 5-38

4. 如图 5-39，在 $x$ 体系中加入 $FeSO_4$ 后，物系沿 $\overline{xB}$ 线移动，在靠近 $EO$ 线处，取一点 $y$，向 $y$ 体系中加入水，物系沿 $\overline{yA}$ 移动，进入 $EDF$ 区，当物系点到达 $z$ 点时就有 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 固体析出，过滤可得复盐 $E$。

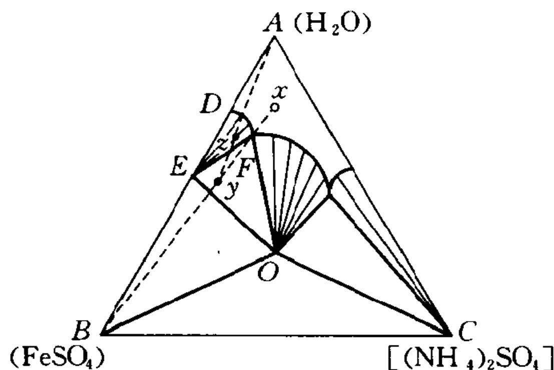


图 5-39

# 第六章　化学平衡

## 一　基本公式和内容提要

反应进度定义：$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$　(6-1)

等温等压化学反应方向和平衡判据：

$$\sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0 \quad (6\text{-}2)$$

化学反应等温式：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q_a \quad (6\text{-}3)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus \quad (6\text{-}4)$$

标准平衡常数定义：

$$K_a^\ominus = \prod_B (a_B)_e^{\nu_B} \quad (6\text{-}5)$$

对理想气体：

$$K_a^\ominus = K_f^\ominus = K_p^\ominus \quad (6\text{-}6\text{-}1)$$

$$K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} \quad (6\text{-}6\text{-}2)$$

$$K_x = K_p^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B} \quad (6\text{-}6\text{-}3)$$

$$K_c = K_p^\ominus \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B} \quad (6\text{-}6\text{-}4)$$

对非理想气体：

$$K_f^\ominus = K_\gamma \cdot K_p^\ominus \quad (6\text{-}7)$$

平衡转化率定义：

$$\alpha = \frac{\text{平衡时原料转化的量}}{\text{投入原料物的量}} \quad (6\text{-}8)$$

平衡常数与温度的关系

微分式：

$$\left(\frac{\partial \ln K_a^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \tag{6-9-1}$$

积分式：

若 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数，则

$$\ln K_a^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C \tag{6-9-2}$$

$$\ln \frac{K_{a,T_2}^\ominus}{K_{a,T_1}^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6-9 3}$$

平衡常数与压力的关系

对凝聚相：

$$\left(\frac{\partial \ln K_a^*}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m^*}{RT} \tag{6-10}$$

对非理想气体：

$$\left(\frac{\partial \ln K_f^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{6-11}$$

对理想气体：

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{6-12 1}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{6-12-2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m}{RT} \tag{6-12 3}$$

最低能级能量选择对配分函数的影响

$$q' = q\exp(-\in_0/RT) \tag{6-13}$$

自由能函数：

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} \tag{6-14}$$

热函函数：

$$\frac{H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0)}{T}=RT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}+R \qquad (6\text{-}15)$$

平衡常数的统计表示：(反应 A + B → C)

对理想气体

$$K_c^\ominus=\frac{f_C}{f_A f_B}(c^\ominus)\exp\left(-\frac{\Delta_r \in_0}{kT}\right) \qquad (6\text{-}16\text{-}1)$$

$$K_p^\ominus=\frac{f_C}{f_A f_B}\left(\frac{p^\ominus}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r \in_0}{kT}\right) \qquad (6\text{-}16\text{-}2)$$

**化学反应等温式**

在等温等压条件下，化学反应方向和平衡判据最终有化学反应等温式给出。由式(6-4)代入式(6-3)得 $\Delta_r G_m=-RT\ln K_a^\ominus+RT\ln Q_a$，$K_a^\ominus$ 和 $Q_a$ 都为实验可测量。比较两者大小，即可判别化学反应方向。若 $Q_a<K_a^\ominus$，$\Delta_r G_m<0$，反应正向进行；若 $Q_a>K_a^\ominus$，$\Delta_r G_m>0$，反应逆向进行；若 $Q_a=K_a^\ominus$，$\Delta_r G_m=0$，反应已达平衡。

**标准摩尔生成 Gibbs 自由能**

物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能是一个相对值，不同物质(如化合物、电解液中的离子、非电解液中的溶质)，各取各的标准态，且令标准态的摩尔生成 Gibbs 自由能为零。

化合物的标准态取稳定单质，其标准摩尔生成 Gibbs 自由能的定义为：在标准压力下由稳定单质生成一摩尔化合物时反应的 Gibbs 自由能变化值称为该化合物的标准摩尔生成Gibbs 自由能，记作 $\Delta_f G_m^\ominus(B)$。

离子的标准态取 $H^+$ $(aq, M_{H^+}=1mol\cdot kg^{-1})$，其它离子的标准摩尔生成 Gibbs 自由能都是相对于 $\Delta_f G_m^\ominus(H^+, aq, m=1mol\cdot kg^{-1})=0$ 而言的。

非电解质溶液中溶质的标准态取 $c_B=1mol\cdot dm^{-3}$(或 $m_B=1mol\cdot kg^{-1}$)，且具有理想溶液性质的状态、溶质 B 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(B,aq)$ 的值需借助于溶质纯态 B 的

$\Delta_f G_m^\ominus(B)$。

饱和浓度 $c_{sat}$ 的值：

$$\Delta_f G_m^\ominus(B,aq) = \Delta_f G_m^\ominus(B) + RT\ln \frac{1}{c_{sat}}$$

**反应标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$**

$\Delta_r G_m^\ominus$ 是反应物和生成物均处于标准状态时反应的自由能变化，298K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可由反应物和生成物的标准生成自由能（$\Delta_f G_m^\ominus$）表值求得。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的单位是"J·mol$^{-1}$"。根据(6-4)式计算标准平衡常数是 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的一大用处。此外 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也常用来估计化学反应方向。

**标准平衡常数 $K_a^\ominus$**

标准平衡常数 $K_a^\ominus$ 用来计算平衡产量（最大产量），因此是很有用的物理量。$K_a^\ominus$ 值可由实验测得，也可以由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算而得。标准平衡常数的定义为(6-5)式。应该注意：$K_a^\ominus$ 无量纲，其值不但同计量方程式的书写有关，而且同标准态的选择有关。在不同情况下，标准平衡常数可用逸度($f$)、压力($p$)和浓度($m,c,x$)表示。

逸度表示：$K_f^\ominus = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus}\right)_e^{\nu_B}$

压力表示：$K_p^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)_e^{\nu_B}$

浓度表示：$K_c^\ominus = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus}\right)_e^{\nu_B}$

$$K_m^\ominus = \prod_B \left(\frac{m_B}{m^\ominus}\right)_e^{\nu_B}$$

$$K_x = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B}$$

在无机化学和分析化学中广泛使用的是另一种称经验平衡常数的平衡常数，如 $K_p$、$K_c$、$K_m$ 等。这类平衡常数在 $\sum_B \nu_B \neq 0$ 时具有量纲。它和标准平衡常数之间的关系由式(6-6)所示。

**平衡的移动**

当外界条件发生变化时，化学平衡将发生移动，掌握平衡移动的规律能达到增产的目的。

(1) 温度的影响

公式(6-9)表示温度对 $K_a^\ominus$ 的影响，可知若化学反应是吸热的($\Delta_r H_m^\ominus > 0$)，升高温度对正反应有利。若反应是放热的($\Delta_r H_m^\ominus < 0$)，则反之。经常使用的是(6-9)式第二、第三两式。利用这两式，若已知两个温度的 $K_a^\ominus$，即可求出该反应在此温度范围内的平均 $\Delta_r H_m^\ominus$。若已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值，又知一个温度的 $K_a^\ominus$，则可求另一温度的 $K_a^\ominus$。

(2) 压力影响

对液相反应 $K_a^\ominus$ 和压力关系式由(6-10)表示。由于凝聚相反应一般 $\Delta V_m^*$ 数值很小，因此一般认为压力对 $K_a^\ominus$ 无多大影响；对非理想气体 $K_f^\ominus$ 同压力无关(6-11)式。但 $K_f^\ominus = K_\gamma K_p^\ominus$(6-7)式，因为压力对 $K_\gamma$ 有影响，因此压力对 $K_p^\ominus$ 有影响；对理想气体，$K_p^\ominus$ 和 $K_c^\ominus$ 同压力无关而 $K_x^\ominus$ 同压力有关，式(6-12)。

(3) 惰性气体的影响

惰性气体的存在与否不能改变反应的 $K_p^\ominus$ 值。但能影响平衡时各物的量。对反应 $dD + eE + \cdots\cdots \rightarrow gG + hH + \cdots\cdots$

$$K_p^\ominus = K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{n_G^g n_H^h \cdots}{n_D^d n_E^e \cdots}\left(\frac{p/p^\ominus}{\sum_B n_B}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

惰性气体的加入使 $\sum_B n_B$ 增加，若总压 $p$ 不变，而 $K_p^\ominus$ 不变，必然影响各物量的比例。

此外，同时平衡的存在，改变反应物进料比例等都将引起平衡的移动。

**用配分函数计算热力学函数及平衡常数**

人们规定0K时分子所处能级为最低能级，最低能级的能量 $\varepsilon_0$

目前还不能测量，相应这选择的配分函数为 $q'$。若人为规定最低能级能量为零。相应这选择的配分函数为 $q$。它们之间的关系由(6-13)式表示，利用 $q$ 和 $q'$ 计算热力学函数 $U$、$H$、$G$、$F$ 的值不同，两者相差 $U^\ominus(0) = N\epsilon_0$（$N$ 个粒子的最低能量）。而热力学函数 $S$ 和 $C_V$ 值相同。因此，熵和热容量同最低能级能量的选择无关。值得注意的是，在统计热力学中，利用物质的微观性质如 $m$，$r$，$\nu$ 等计算的配分函数，实际上是 $q$，因此所计算的热力学函数实际上是 $U_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$；$H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$；$G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$；$F_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$ 式(6-14，6-15)。但熵 $S$ 和热容量 $C_V$ 的值确可从统计计算中获得，从而和实验值比较来鉴定统计理论的正确与否。

也可用配分函数直接计算平衡常数如式(6-16)。

## 二　思考题和例题

**思考题**

**1.** 请判断下列说法是否正确，为什么？

(1) 某一反应的平衡常数是一个不变的常数。

(2) $\Delta_r G_m^\ominus$ 是平衡状态时自由能的变化。因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus$。

(3) 反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，因为反应前后分子数相等，所以无论压力如何变化，对平衡均无影响。

(4) 在一定温度压力下，某反应的 $\Delta_r G_m > 0$，所以要选用合适的催化剂，使反应得以进行。

**2.** 选择正确答案

(1) 合成氨反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 达平衡后加入惰性气体，且保持体系温度、总压不变（气体为理想气体），则

(*a*) $n_{N_2}$ 减少，$n_{H_2}$ 减少，$n_{NH_3}$ 增加，$K_p^\ominus$ 不变。

(b) $n_{N_2}$ 减少，$n_{H_2}$ 减少，$n_{NH_3}$ 增加，$K_p^\ominus$ 增加。

(c) $n_{N_2}$，$n_{H_2}$，$n_{NH_3}$ 不变，$K_p^\ominus$ 不变。

(d) $n_{N_2}$ 增加，$n_{H_2}$ 增加，$n_{NH_3}$ 减少，$K_p^\ominus$ 不变。

(2) $MgO(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons MgCl_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 达平衡后，增加总压（气体为理想气体）（答案可能不止 1 个），则

(a) $n_{O_2}$ 增加，$n_{Cl_2}$ 减少，$K_p^\ominus$ 增加。

(b) $p_{O_2}$ 增加，$p_{Cl_2}$ 增加，$K_p^\ominus$ 不变。

(c) $n_{O_2}$ 增加，$n_{Cl_2}$ 减少，$K_x$ 增加。

(d) $n_{O_2}$ 增加，$n_{Cl_2}$ 减少，$K_c^\ominus$ 增加。

(3) 反应 $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$，$\Delta_r G_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1}) = -232600 - 167.8T/K$，若温度增加，则

(a) $\Delta_r G_m^\ominus$ 变负，反应更完全。

(b) $K_p^\ominus$ 变大，反应更完全。

(c) $K_p^\ominus$ 变小，反应更不完全。

3. $PCl_5(g)$ 分解反应，在 473K 平衡时有 48.5% 分解，在 573K 平衡时有 97% 分解，此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ________ 0（填 >，< 或 =）。

4. 分解反应 $A(s) \rightleftharpoons B(g) + 2C(g)$，反应平衡常数 $K_p^\ominus$ 和离解压 $p_{离}$ 的关系式为________。

5. 298K 理想气体反应 $H_2O + 3NO_2 \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO$，平衡时 $K_p^\ominus$、$K_x$ 和 $K_c^\ominus$ 之间的关系为________。

6. 气相反应 $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = (-90.625 + 0.211T/K)kJ \cdot mol^{-1}$，若要使平衡常数 $K_p^\ominus > 1$，温度应为________。

**思考题选解**

1. (1) 不正确　(2) 不正确　(3) 不正确；压力太高时气体不是理想气体　(4) 不正确

**2**-(1) $d$　(2) $b$,$c$　(3) $c$

**3**-$\Delta_r H_m^\ominus > 0$

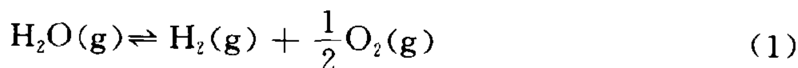
**4**-$K_p^\ominus = \dfrac{4p_{离}^3}{27p^{\ominus 3}}$

**6**-$T < 429.5\text{K}$

**例题**

**例 1**　在1500K、$p^\ominus$ 时，反应(1) $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$，水蒸气的离解度为 $2.21 \times 10^{-4}$；反应(2) $CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的离解度为 $4.8 \times 10^{-4}$。求反应(3) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ 在该温度下的平衡常数。

**解**　设 $\alpha$ 为离解度，则平衡时各物质的量可表示如下：



$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (1)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 开始 | 1 | 0 | 0 |
| 平衡 | $1-\alpha$ | $\alpha$ | $\frac{1}{2}\alpha$ |

设开始时 $H_2O(g)$ 为 1mol，平衡时总物质的量为 $(1 + \frac{1}{2}\alpha)$mol，

$$K_{p_1}^\ominus = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha}{\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}}(1-\alpha)} = \left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha$$

$$= (1.105 \times 10^{-4})^{\frac{1}{2}} \times 2.21 \times 10^{-4}$$

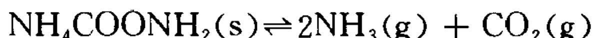
$$= 2.323 \times 10^{-6}$$

同理，反应 $CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的 $K_{p_2}^\ominus = 7.436 \times 10^{-6}$。

反应(3) = (1) − (2)

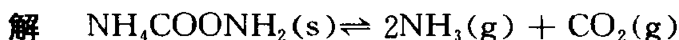
$$K_{p_3}^{\ominus}=\frac{K_{p_1}^{\ominus}}{K_{p_2}^{\ominus}}=0.312$$

**例 2** 在 288K 将适量 $CO_2$ 引入某容器测得 $CO_2$ 压力为 $0.0259\times p^{\ominus}$，若加入过量 $NH_4COONH_2(s)$，平衡后测得体系总压力为 $0.0639\times p^{\ominus}$。求 288K 时反应



$$NH_4COONH_2(s)\rightleftharpoons 2NH_3(g)+CO_2(g)$$

的 $K_p^{\ominus}$。



**解** $NH_4COONH_2(s)\rightleftharpoons 2NH_3(g)+CO_2(g)$

| | | $NH_3$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|
| 开始 | | | $0.0259\times p^{\ominus}$ |
| 平衡 | | $2p$ | $0.0259\times p^{\ominus}+p$ |

平衡时总压力：

$$0.0259\times p^{\ominus}+3p=0.0639\times p^{\ominus}$$

$$p=0.01267\times p^{\ominus}$$

$$K_p^{\ominus}=\frac{p_{CO_2}\cdot p_{NH_3}^2}{p^{\ominus^3}}$$

$$=(0.0259+0.01267)(2\times 0.01267)^2$$

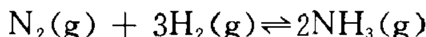
$$=2.47\times 10^{-5}$$

例 1，2 是已知平衡时的浓度（分压）求平衡常数，这是从实验中获得平衡常数的方法。由于实验中直接测定的物理量不同，如测定体系的总压 $p$、密度 $\rho$、平均摩尔质量 $\overline{M}$、离解度 $\alpha$ 等，需从所测定的物理量求算平衡时的浓度（分压），再计算平衡常数，在此过程中平衡时各物量的正确表示是个关键。

**例 3** 将 $N_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 按 1∶3 混合生成 $NH_3(g)$，证明当 $x\ll 1$ 时，平衡 $NH_3(g)$ 的摩尔分数 $x$ 与总压 $p$ 成正比。（设气体为理想气体）

**解** 合成氨反应由于反应前后物质的量不相等，总压对平衡浓度有影响。只要正确写出 $K_p^{\ominus}$ 和平衡浓度的关系式，在此关系式中必然反映出总压 $p$ 和平衡浓度的关系。

反应平衡时各物浓度表示为：



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 开始 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | |
| 平衡 | $\frac{1-x}{4}$ | $\frac{3(1-x)}{4}$ | $x$ |

$x$ 为平衡时 $NH_3(g)$ 的摩尔分数，设总压为 $p$。

$$K_p^\ominus = \frac{p_{NH_3}^2 {p^\ominus}^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}} = \frac{p^2 x^2 {p^\ominus}^2}{p^4\left[\frac{3(1-x)}{4}\right]^3\left[\frac{(1-x)}{4}\right]}$$

$$= \frac{256x^2 {p^\ominus}^2}{27(1-x)^4 p^2}$$

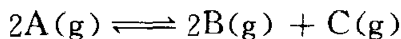
当 $x \ll 1$ 时，$1 - x \approx 1$

$$K_p^\ominus = \frac{256x^2 {p^\ominus}^2}{27p^2}$$

又理想气体 $K_p^\ominus$ 只是温度的函数，在此为常数，即 $x =$ 常数 $\times p$，$x$ 与 $p$ 成正比。

**例 4** 反应 $2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$，设总压力 $p$，反应离解度为 $\alpha$。证明 $\frac{p/p^\ominus}{K_p^\ominus}$ 甚大时，$\alpha$ 与 $\sqrt[3]{p}$ 成反比。

**解** 用物质的量表示平衡时各物的量：



$$2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 开始 | 2 | 0 | 0 |
| 平衡 | $2(1-\alpha)$ | $2\alpha$ | $\alpha$ |

平衡时总物质的量为 $2 + \alpha$。

$$K_p^\ominus = \frac{p_C p_B^2}{p^\ominus p_A^2} = \frac{p\left(\frac{\alpha}{2+\alpha}\right) \cdot p^2\left(\frac{2\alpha}{2+\alpha}\right)^2}{p^\ominus\left[\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\right]^2 p^2}$$

$$= \frac{p\alpha^3}{p^\ominus(2 - 3\alpha + \alpha^3)}$$

或 $\dfrac{p}{p^{\ominus}K_p^{\ominus}} = \dfrac{2 - 3\alpha + \alpha^3}{\alpha^3}$

当$\dfrac{p}{p^{\ominus}K_p^{\ominus}}$很大时，必然 $\alpha$ 很小，$2 - 3\alpha + \alpha^3 \to 2$

则 $\alpha^3 = \dfrac{2p^{\ominus}K_p^{\ominus}}{p}$

因为 $p^{\ominus}$ 和 $K_p^{\ominus}$ 均为常数，故 $\alpha$ 与 $\sqrt[3]{p}$ 成反比。

例 3,4 虽是证明题，但实际上还是写出平衡浓度（分压）与平衡常数的关系式，平衡浓度可用摩尔分数，物质的量或分压表示。采用何者表示要根据具体情况而定。例如在例 2 中，恒容气相反应用分压表示比较方便。

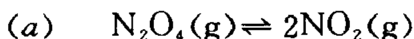
**例 5** 298K 反应 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的 $K_p^{\ominus} = 0.155$。

(*a*) 求总压为 $p^{\ominus}$ 时 $N_2O_4$ 的离解度。

(*b*) 求总压为$\dfrac{1}{2} \times p^{\ominus}$时 $N_2O_4$ 的离解度。

(*c*) 求总压为 $p^{\ominus}$、离解前 $N_2O_4$ 和 $N_2$（惰性气体）物质的量为 1∶1 时 $N_2O_4$ 的离解度。

**解** 上述反应由于反应物和生成物物质的量不同，因此改变压力和加入惰性气体均要改变平衡浓度，但对 $K_p^{\ominus}$ 无影响。



(*a*) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

| | | |
|---|---|---|
| 开始 | 1 | 0 |
| 平衡 | $1 - \alpha$ | $2\alpha$ |

$\alpha$ 为离解度，平衡时总物质的量为 $1 + \alpha$

$$K_p^{\ominus} = \frac{p_{NO_2}^2}{p^{\ominus}p_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 p}{p^{\ominus}(1 - \alpha^2)}$$

当 $p = p^{\ominus}$ 时

$$K_p^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 0.155 \qquad \alpha = 0.193$$

(*b*) 同理，当 $p = \dfrac{1}{2}p^{\ominus}$ 时

$$\frac{2\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.155 \qquad \alpha = 0.268$$

($c$) 加入惰性气体 $N_2$ 后，平衡时总物质的量为$(2+\alpha)$

$$K_p^{\ominus} = \frac{4\alpha^2 p}{p^{\ominus}(1-\alpha)(2+\alpha)} \qquad 当\ p = p^{\ominus}\ 时$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(2+\alpha)} = 0.155 \qquad \alpha = 0.255$$

**例 6** 293.2K 时 $O_2$ 在水中的亨利常数 $k_m = 3.93 \times 10^6\ \mathrm{kPa \cdot kg \cdot mol^{-1}}$，求303.2K 时空气中 $O_2$ 在水中的溶解度。已知 293～303K 之间 $O_2$ 在水中的溶解热为 $-13.04\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

**解** 亨利常数可看成下列平衡的经验平衡常数。



溶液$(O_2)$⇌气体$(O_2)$

$$k_m = \frac{p_{O_2}}{m_{O_2}}$$

因此该题实质上是讨论温度对平衡常数的影响

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{k_{303}}{k_{293}} = \frac{(13040\mathrm{J \cdot mol^{-1}})}{(8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})} \times \left(\frac{1}{293.2\mathrm{K}} - \frac{1}{303.2\mathrm{K}}\right)$$

$$= 0.1764$$

$$\frac{k_{303}}{k_{293}} = 1.193$$

$$k_{303} = 4.69 \times 10^6\mathrm{kPa \cdot kg \cdot mol^{-1}}$$

由亨利常数可求平衡时溶液中 $O_2$ 的浓度：

$$p_{O_2} = 101.325\mathrm{kPa} \times 0.21 = 21.28\mathrm{kPa}$$

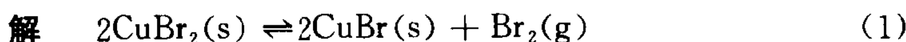
$$m_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{k_{303}} = \frac{21.28\mathrm{kPa}}{4.69 \times 10^6\mathrm{kPa \cdot kg \cdot mol^{-1}}}$$

$$= 4.5 \times 10^{-6}\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$$

由平衡常数计算平衡浓度是平衡常数一大用处。例 5、例 6 中

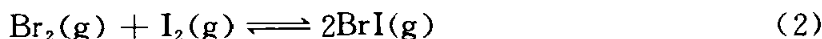
显示了压力、温度、惰性气体对平衡的影响。第 6 题可以推广，用来计算温度对固体溶解度、液体蒸气压及固体离解压的影响。

**例 7**　复相反应 $2CuBr_2(s) \rightleftharpoons 2CuBr(s) + Br_2(g)$，在 487K 下达平衡时 $p_{Br_2} = 0.046 \times p^{\ominus}$，现有 10 升容器，其中装有过量 $CuBr_2(s)$，并加入 0.1mol $I_2(g)$。由于发生均相反应 $Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$，使体系在 487K 平衡时总压 $p = 0.746 \times p^{\ominus}$。求 $Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$ 在 487K 的平衡常数。



**解**　$2CuBr_2(s) \rightleftharpoons 2CuBr(s) + Br_2(g)$　　　(1)

　　　　　　　　　　　0.01151



$Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$　　　(2)

0.01151　$0.1 - x$　$2x$

在加入 $I_2$ 以前 $Br_2$ 的量可以求得：

$$n_{Br_2} = \frac{pV}{RT}$$

$$= \frac{(0.046 \times 101.3 \times 10^3 Pa) \times (10 \times 10^{-3} m^3)}{(8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(487K)}$$

$$= 0.01151 mol$$

加入 $I_2$ 后，反应(1)的 $Br_2$ 给(2)所消耗，反应(1)平衡发生移动，但由于过量 $CuBr_2(s)$ 存在，体系中 $p_{Br_2}$ 不会改变，因此平衡时浓度表示如上，$x$ 表示 BrI 分子的物质的量，平衡体系总物质的量为$(0.11151mol + x)$。利用理想气体状态方程可求出 $x$。

$$pV - n_{总} RT$$

$$(0.746 \times 101.3 \times 10^3 Pa)(10 \times 10^{-3} m^3)$$

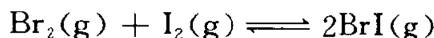
$$= (0.11151 mol + x)(8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})(487K)$$

$$x = 0.0752 mol$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{4x^2}{(0.1 - x) \times 0.01151}$$

$$= \frac{4 \times (0.0752)^2}{0.0248 \times 0.01151} = 79.24$$

另解　设 $p_{BrI}$ 为平衡时 BrI 的分压，则：



$$Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$$

$$p_{Br_2} \qquad\qquad p_{I_2} - \frac{p_{BrI}}{2} \qquad\qquad p_{BrI}$$

$$p_{Br_2} = 0.046 \times p^{\ominus} = 0.046 \times (101.3 \times 10^3 Pa) = 4659.8Pa$$

$$p_{I_2} = \frac{(0.1mol)(8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})(487K)}{(10 \times 10^{-3}m^3)} = 40520Pa$$

$$p_{总} = 0.746 \times p^{\ominus} = 0.746 \times (101.3 \times 10^3 Pa) = 75569.8Pa$$

$$p_{BrI} = 2(p_{总} - p_{Br_2} - p_{I_2}) = 60780Pa$$

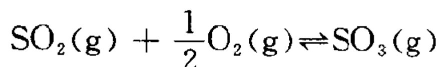
$$K_p^{\ominus} = \frac{p_{BrI}^2}{p_{Br_2}\left(p_{I_2} \quad \frac{p_{BrI}}{2}\right)}$$

$$= \frac{(60780Pa)^2}{(4659.8Pa)(10130Pa)} = 78.25$$

**例 8**　已知 298K 时下列物质的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 和 $S_m^{\ominus}$：

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^{\ominus}(T)/(kJ \cdot mol^{-1})$ | $-395.76$ | 296.90 | 0 |
| $S_m^{\ominus}(T)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 256.6 | 248.11 | 205.04 |

总压力为 $p^{\ominus}$，反应前气体中含 $SO_2$ 6%，$O_2$ 12%（摩尔分数），其余为惰性气体，求反应



$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

($a$) 在 298K 的平衡常数 $K_p^{\ominus}$。

($b$) 在什么温度反应达平衡时有 80% 的 $SO_2$ 被转化?（设反应 $\Delta C_p = 0$）。

**解**　($a$) $\Delta_r G_m^{\ominus} - \Delta_r H_m^{\ominus} - 298K\Delta_r S_m^{\ominus}$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(SO_3, g) - \Delta_f H_m^{\ominus}(SO_2, g)$$

$$= -98.86kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(SO_3,g) - \frac{1}{2}S_m^{\ominus}(O_2,g) - S_m^{\ominus}(SO_2,g)$$

$$= -94.03 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -70839 J \cdot mol^{-1}$$

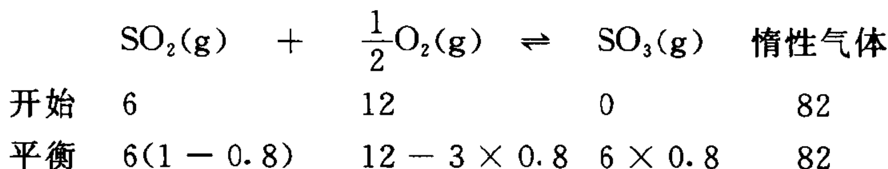
因为 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$

$$K_p^{\ominus}(T) = 2.61 \times 10^{12}$$

($b$) 设平衡温度为 $T$，因为题中已假设反应的 $\Delta C_p = 0$，故 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 均与温度无关。则：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T) - T\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_p^{\ominus}$$

在转化率为 80% 时，反应的 $K_p^{\ominus}$ 为：



| | $SO_2(g)$ + | $\frac{1}{2}O_2(g)$ ⇌ | $SO_3(g)$ | 惰性气体 |
|---|---|---|---|---|
| 开始 | 6 | 12 | 0 | 82 |
| 平衡 | $6(1-0.8)$ | $12-3\times 0.8$ | $6\times 0.8$ | 82 |

平衡时总物质的量为 97.6mol

$$K_p^{\ominus} = \frac{p_{SO_3} \cdot p^{\ominus\frac{1}{2}}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{p\dfrac{(6\times 0.8mol)}{(97.6mol)}p^{\ominus\frac{1}{2}}}{\dfrac{(6\times 0.2mol)}{(97.6mol)}\left(\dfrac{9.6mol}{97.6mol}\right)^{\frac{1}{2}}p^{\frac{3}{2}}}$$

因为 $p = p^{\ominus}$

$$K_p^{\ominus} = 12.75$$

代入上式得

$$(-98.86\times 10^3 J \cdot mol^{-1}) + (94.03 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})T$$
$$= (-8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})T\ \ln 12.75$$
$$T = 858K$$

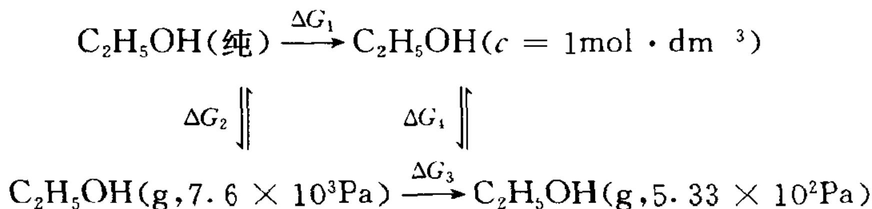
**例 9** 在催化剂作用下，乙烯气体通过水柱生成乙醇水溶液反应为：$C_2H_4(g) + H_2O \rightarrow C_2H_5OH(aq)$。已知 298K 时纯乙醇的

饱和蒸气压为 7.6 × $10^3$Pa，其标准态 $c^{\ominus}_{C_2H_5OH} = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时平衡蒸气压为 5.33 × $10^2$Pa。各物的 $\Delta_f G^{\ominus}_m$ 数据如下：$C_2H_5OH$(纯)为 $-174.77\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$；$H_2O$(纯)为 $-237.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$；$C_2H_4$(g)为 $68.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。求反应的平衡常数。

**解** 反应的 $\Delta_r G^{\ominus}_m$ 可由各物的标准生成吉布斯自由能求出。

$$\Delta_r G^{\ominus}_m = \Delta_f G^{\ominus}_m(C_2H_5OH, c = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - \Delta_f G^{\ominus}_m(H_2O, l) - \Delta_f G^{\ominus}_m(C_2H_4, g)$$

在条件中没有给出 $\Delta_f G^{\ominus}_m(C_2H_5OH, c = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 的数据，但此值可如下求得。




$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$
$$= 0 + RT\ln\frac{(5.33 \times 10^2\text{Pa})}{(7.6 \times 10^3\text{Pa})} + 0$$
$$= -6.582\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_1 = \Delta_f G^{\ominus}_m(C_2H_5OH, c = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - \Delta_f G^{\ominus}_m(C_2H_5OH, l)$$

$$\Delta_f G^{\ominus}_m(C_2H_5OH, c = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$
$$= (-6.582\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-174.77\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$
$$= -181.35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

再代入上式求得

$$\Delta_r G^{\ominus}_m = -12.34\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为 $\Delta_r G^{\ominus}_m = -RT\ln K^{\ominus}$

$$(-12.34 \times 10^3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = (-8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298\text{K})\ln K^{\ominus}$$

$$K^{\ominus} = 145.6$$

平衡常数 $K^{\ominus}$ 可由反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 获得，而 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 值可由标准生成吉布斯自由能表值，或由标准生成热焓和标准规定熵表值计算而得。在计算时，需注意物质在溶液中的标准生成吉布斯自由能值不同于纯态时的值，因此必须进行换算。在换算时需知蒸气压数据或饱和溶解度数据。

**例 10** 反应 $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

$\Delta_r G_m^{\ominus}/(J \cdot mol^{-1}) = 170255 - 55.19T/K\ln T/K + 26.15 \times 10^{-3}(T/K)^2 - 2.43 \times 10^{-6}(T/K)^3 - 34.27T/K$。

(*a*) 求 $T = 1200K$ 及总压为 $p^{\ominus}$ 时 $CO_2(g)$ 的转化率。

(*b*) 另分析 $T = 873K$ 及总压为 $p^{\ominus}$ 时，反应开始及反应后析出碳的可能性。已知反应开始时气相中 $CO_2(g)$ 及 $CO(g)$ 的分压为 $0.048 \times p^{\ominus}$ 及 $0.378 \times p^{\ominus}$，而反应后气体中 $CO_2(g)$ 及 $CO(g)$ 分压为 $0.228 \times p^{\ominus}$ 及 $0.198 \times p^{\ominus}$。

**解** (*a*) $T = 1200K$ 时，代入上述方程得：

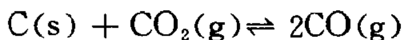
$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -41317J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$$

$$(-41317J \cdot mol^{-1}) = (-8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \times (1200K)\ln K_p^{\ominus}$$

$$K_p^{\ominus} = 62.9$$

设 $\alpha$ 为 $CO_2(g)$ 的转化率。



$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

平衡 $\quad 1-\alpha \quad 2\alpha$

$$K_p^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 62.9 \qquad \alpha = 0.97$$

(*b*) 同理，当 $T = 873K$ 时，$\Delta_r G_m^{\ominus}(873K) = 16962J \cdot mol^{-1}$

反应开始时，

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_p$$

$$= (16962J \cdot mol^{-1}) + (8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \times$$

$$(873\text{K})\ln\frac{(0.378p^{\ominus})^2}{(0.048p^{\ominus})p^{\ominus}}$$

$$>0$$

反应后

$$\Delta_r G_m = (16962\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) + (8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times$$

$$(873\text{K})\ln\frac{(0.198p^{\ominus})^2}{(0.228p^{\ominus})\cdot p^{\ominus}}$$

$$>0$$

$\Delta_r G_m > 0$ 说明反应正向不能进行而逆向反应能进行，故两种情况均有碳析出。

**例 11** 已知反应：$4Na(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Na_2O(s)$ (1)

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m,1}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -1276222 + 890.6T/\text{K} - 32.34T/\text{K}\ln T/\text{K}$$

而反应：$4Cr(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2Cr_2O_3(s)$ (2)

$$\Delta_r H^{\ominus}_m(\mathcal{T}) = -2256.85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\ominus}_m(\mathcal{T}) = -547.77\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta C^{\ominus}_{p,m} = 56\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(*a*) 写出反应(2) 的 $\Delta_r G_{m,2}$ 与 $T$ 的关系式。

(*b*) 证明在 $p^{\ominus}$ 时温度在 1062K 以下 $Cr_2O_3(s)$ 才能被 Na(g) 还原。

**解** (*a*) 对反应(2)

$$\Delta_r S^{\ominus}_m = \Delta_r S^{\ominus}_m(\mathcal{T}) + \int_{298}^{T}\frac{\Delta C^{\ominus}_p}{T}\text{d}T$$

$$= \Delta_r S^{\ominus}_m(\mathcal{T}) + \Delta C^{\ominus}_p \ln\frac{T}{(298\text{K})}$$

$$= (-866.81\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) + (56\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times\ln T/\text{K}$$

$$\Delta_r H^{\ominus}_m = \Delta_r H^{\ominus}_m(\mathcal{T}) + \int_{298}^{T}\Delta C^{\ominus}_p\text{d}T$$

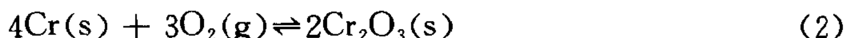
$$= (-2273538\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) +$$

$$(56\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}^{-1^{-1}}\cdot\mathrm{K}^{-1})T/\mathrm{K}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus/(\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= -2273538 + 922.81T/\mathrm{K} - \\ &\quad 56T/\mathrm{K}\ln T/\mathrm{K}\end{aligned}$$

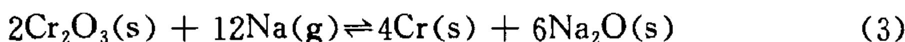


(*b*) $4Na(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Na_2O(s)$ (1)



$4Cr(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2Cr_2O_3(s)$ (2)

$3\times(1)-(2)$ 得



$2Cr_2O_3(s) + 12Na(g) \rightleftharpoons 4Cr(s) + 6Na_2O(s)$ (3)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,3}^\ominus &= 3\Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus \\ &= -1555128 + 1748.99T/\mathrm{K} - 41.02T/\mathrm{K}\ln T/\mathrm{K}\end{aligned}$$

当 $T = 1062.9\mathrm{K}$ 时，$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = 0$

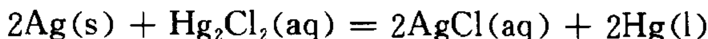
$$\left(\frac{\partial\,\Delta_r G_{m,3}^\ominus}{\partial T}\right)_p = 1707.94 - 41.02\ln T/\mathrm{K}$$

若 $T < 1062.9\mathrm{K}$，$\left(\frac{\partial\,\Delta_r G_{m,3}^\ominus}{\partial T}\right)_p > 0$

即在 1062.9K 时温度下降，$\Delta_r G_{m,3}^\ominus < 0$，反应正向进行，即 $Cr_2O_3(s)$ 才能被 Na(g) 还原。而温度上升则 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus > 0$，正反应不能进行。

此例可见，$\Delta_r G_m$ 可由化学反应等温式求得，也可用公式 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 求得。用 $\Delta_r G_m$ 来判别方向。在题 11 中所以用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判别方向是因为反应在 $p^\ominus$ 下进行。各物均处于标准态，此时 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus$。

**例 12** 求下列非均相反应在 298K 时的平衡常数

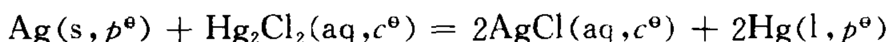


$$2Ag(s) + Hg_2Cl_2(aq) = 2AgCl(aq) + 2Hg(l)$$

已知 $Hg_2Cl_2(s)$ 和 AgCl(s) 在水中的饱和溶度分别为 $6.5\times10^{-7}\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}$ 和 $1.3\times10^{-5}\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}$，其标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 $-210.66\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ 和 $-109.7\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$。

**解** 这是一个非均相化学反应，又称杂平衡。欲求平衡常数，

需先求 $\Delta_r G_m^\ominus$；欲求 $\Delta_r G_m^\ominus$ 需首先求算每个物相的标准摩尔生成 Gibbs 自由能。由于不同物相所取的标准态不一，所以该反应的平衡常数又称杂平衡常数，稳定单质（包括纯的理想气体、纯的固体或液体）的标准态取标准压力 $p^\ominus$ 下自身状态。溶液中溶质的标准可以取 $c = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$（或 $m = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$）且具有理想溶液性质的那个状态。上述反应当各物处于标准态时可写成



$$Ag(s, p^\ominus) + Hg_2Cl_2(aq, c^\ominus) = 2AgCl(aq, c^\ominus) + 2Hg(l, p^\ominus)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(Ag, s) = 0$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(Hg, l) = 0$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2.aq, c^\ominus) = \Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2, s) + RT\ln\left[\frac{1}{c_s/c^\ominus}\right]$$

$$= -210.66 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})$$

$$\ln\frac{1}{6.5 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= -17536\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(AgCl, aq, c^\ominus) = \Delta_f G_m^\ominus(AgCl, s) + RT\ln\frac{1}{c_s/c^\ominus}$$

$$= -109.72 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})$$

$$\ln\frac{1}{1.3 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}/1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= -81846\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(AgCl, aq, c^\ominus) + 2\Delta_f G_m^\ominus(Hg, l)$$

$$- 2\Delta_f G_m^\ominus(Ag, s) - \Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2, aq, c^\ominus)$$

$$= 2 \times (-81846\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 - 0 - (-17536\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 11672\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus$$

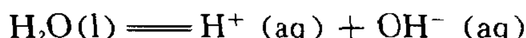
$$11672\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= (-8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})\ln K_a^\ominus$$

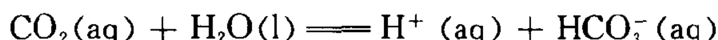
$$K_a^\ominus = 9.0 \times 10^{-3}$$

**例 13** 蒸馏水放在敞开容器中将导致空气中的 $CO_2$ 气溶入水中从而改变水的 pH 值，使其偏离 7，试计算 298K 当空气中的 $CO_2$ 分压为 $4 \times 10^{-3} \times 101325Pa$ 时，该蒸馏水的 pH 值。

已知 298K，$CO_2$ 的压力 101325Pa 时，$0.100dm^{-3}$ 水中含有 $1.45 \times 10^{-3}g$ 分子状态的 $CO_2$。溶液中存在下列两个平衡：



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

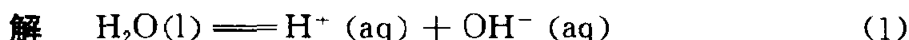


$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

纯水的离子积常数 $K_w = 10^{-14}$。

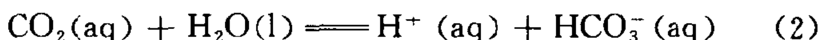
| 已知： | $H_2O(l)$ | $HCO_3^-(aq)$ | $CO_2(aq)$ |
|---|---|---|---|
| $\frac{\Delta_f G_m^\ominus(298K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $-237.178$ | $-586.848$ | $-386.02$ |

**解**



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \quad (1)$$

$$a_{H_2O} = 1 \qquad x + y \qquad x$$



$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \quad (2)$$

$$c_{CO_2} \qquad a_{H_2O} = 1 \qquad x + y \qquad y$$

在反应(2)中 $CO_2$ 在水中分子状态的浓度与水面上的 $CO_2$ 分压呈平衡状态，只要温度恒定，在水中呈分子状态的$CO_2$的浓度不变，将溶液视为理想稀液，则$CO_2$浓度与液面上分压关系应符合亨利定律：

$$c_{CO_2} = p_{CO_2}/k = p_{CO_2}/\frac{101325}{1.45 \times 10^{-3} \times 10g \cdot dm^{-3}/M_{CO_2}}$$

$$= 4 \times 10^{-3} \times 101325Pa/\frac{10135Pa}{1.45 \times 10^{-3} \times 10g \cdot dm^{-3}/44g \cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.318 \times 10^{-6} mol \cdot dm^{-3}$$

$$K_c(1) = 10^{-14}(mol \cdot dm^{-3})^2 \quad (1)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_f G_m^\ominus(H^+, c^\ominus) + \Delta_f G_m^\ominus(HCO_3^-, c^\ominus) - \Delta_f G_m^\ominus(CO_2, c^\ominus) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l)$$

$$= [0 + (-586.848) - (-386.02) - (-237.178)]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 36.35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_c^\ominus(2) = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(2)/RT]$$

$$= \exp[-36350\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}/(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})]$$

$$= 4.276 \times 10^{-7}$$

$$K_c(2) = K_c^\ominus(2)(c^\ominus)^{\sum \nu_B} = K_c^\ominus(2)c^\ominus$$

$$= 4.276 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_c(1) = (x + y)x$$

$$K_c(2) = (x + y)y/c_{CO_2}$$

$$\begin{cases} (x + y)x = 10^{-14}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 & (1) \\ (x + y)y/1.318 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4.276 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} & (2) \end{cases}$$

联立(1)式和(2)式解得

$$[OH^-] = x = 1.32 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[H^+] = x + y = K_c(1)/[OH^-]$$

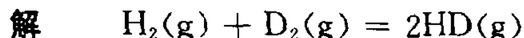
$$= 7.574 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = -\lg \frac{\gamma c_{H^+}}{c^\ominus}$$

$$= -\lg \frac{1 \times 7.574 \times 10^{-7}}{1} = 6.12$$

**例 14** 列出在 200K ～ 700K 区间内反应 $H_2(g) + D_2(g) = 2HD(g)$ 的 $K_p^\ominus$ 和温度的关系式。

已知 $H_2(g)$ 的振动频率为 $12.95 \times 10^{13}$Hz，$H_2$、$D_2$、HD 具有相同的核间距 $Re$ 和相同的力常数 K，三者的光谱解离能均为 De，分子的势能曲线如图 6-1 所示。

**解** 

$$H_2(g) + D_2(g) = 2HD(g)$$

因为 $\Delta\nu = 0$

所以

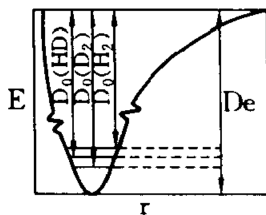



图 6-1

$$K_p^\ominus = K_p = K_c$$

$$= \frac{f_{HD}^2}{f_{H_2} f_{D_2}} \exp(-\Delta \in_0 / kT)$$

$$q^t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

$$q^r = \frac{T}{\sigma} \frac{8\pi^2 Ik}{h^2}$$

$$q^v = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)}$$

$$K_p^\ominus = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \times \frac{\sigma_{H_2}\sigma_{I_2}}{\sigma_{HI}}\right)$$

$$\frac{[1 - \exp(-h\nu_{H_2}/kT)][1 - \exp(-h\nu_{D_2}/kT)]}{1 - \exp(-h\nu_{HI}/kT)} \quad (1)$$

$$\left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{3^2}{2 \times 4}\right)^{3/2} = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2} \quad (2)$$

因为核间距相同 $R_e(H_2) = R_e(D_2) = R_e(HD)$

所以 $$\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} = \frac{\mu_{HD}^2}{\mu_{H_2}\mu_{D_2}} = \frac{\left[1/\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_D}\right)\right]^2}{\left[1/\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_H}\right)\right]\left[1/\left(\frac{1}{m_D} + \frac{1}{m_D}\right)\right]}$$

$$= \frac{\left[1/\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2}\right)\right]^2}{\left[1/\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{1}\right)\right]\left[1/\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\right]} = \frac{(2/3)^2}{\frac{1}{2} \times 1}$$

$$= \frac{8}{9} \quad (3)$$

$$\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{I_2}}{\sigma_{HD}} = \frac{2 \times 2}{1} = 4 \quad (4)$$

在 $T$ 处于 200 ～ 700K 区间内，设 $T$ 为 200K 时：

$1 - \exp(-h\nu_{H_2}/kT)$

$$= 1 - \exp[(-6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s})(12.95 \times 10^{13})/(1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1})(200\text{K})]$$

$$= 1 - \exp(-31.09) = 1$$

$$\frac{[1 - \exp(-h\nu_{H_2}/kT)][1 - \exp(-h\nu_{D_2}/kT)]}{1 - \exp(-h\nu_{HI}/kT)} = 1 \qquad (5)$$

振动频率： $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{K}{\mu}}$

$$\frac{\nu_{HD}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}} = \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = \sqrt{\frac{3}{4}}$$

$$\nu_{HD} = \sqrt{\frac{3}{4}}\nu_{H_2}$$

$$\frac{\nu_{D_2}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}} = \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\nu_{D_2} = \sqrt{\frac{1}{2}}\nu_{H_2}$$

从图 6-1 可见 $H_2$、$D_2$ 和 HD 的光谱解离能是相同的，而零点能不一样。

$$\Delta \epsilon_0 = 2\left(\frac{1}{2}h\nu_{HD}\right) - \frac{1}{2}h\nu_{D_2} - \frac{1}{2}h\nu_{H_2}$$

$$= h\sqrt{\frac{3}{4}}\nu_{H_2} - \frac{1}{2}h\sqrt{\frac{1}{2}}\nu_{H_2} - \frac{1}{2}h\nu_{H_2}$$

$$= 0.01247h\nu_{H_2}$$

$$\Delta \epsilon_0/kT = 0.01247h\nu_{H_2}/kT$$

$$= 0.01247(6.626 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s})(12.95 \times 10^{13})/(1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times T)$$

$$= 77.5/T \qquad (6)$$

将(2)(3)(4)(5)(6) 式代入(1) 式得

$$K_p^\ominus = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2}\frac{8}{9} \times 4 \times 1\exp(-77.5/T)$$

$= 4.243\exp(-77.5/T)$

**例 15** 求反应$Na_2(g) \rightleftharpoons 2Na(g)$在1000K时的平衡常数$K_p^\ominus$。已知下列光谱数据：$Na_2$的振动频率$\nu = 477.6 \times 10^{10}s^{-1}$，$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = 15.47m^{-1}$，离解能$\Delta_r U_m^\ominus = 70.4kJ \cdot mol^{-1}$，Na原子光谱项为$^2S_{1/2}$。

**解** $K_p^\ominus = \frac{f_{Na}^2}{f_{Na_2}}\left(\frac{kT}{p^\ominus}\right)e^{-\Delta_r U_m^\ominus/RT}$

$$= \frac{(f_{Na}^e f_{Na}^t)^2}{f_{Na_2}^t f_{Na_2}^r f_{Na_2}^v}\left(\frac{kT}{p^\ominus}\right)e^{-\Delta_r U_m^\ominus/RT}$$

$$f_{Na}^e = g = (2J+1) = 2$$

$$f_{Na}^t = \left(\frac{2\pi m_{Na} kT}{h^2}\right)^{3/2} = 6.551 \times 10^{32}m^{-3}$$

$$f_{Na_2}^t = \left(\frac{2\pi m_{Na_2} kT}{h^2}\right)^{3/2} = 1.853 \times 10^{33}m^{-3}$$

$$f_{Na_2}^r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{B\sigma hc} = 2246$$

$$f_{Na_2}^v = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = 4.885$$

$$K_p^\ominus = \frac{[2 \times (6.551 \times 10^{32}m^{-3})]^2}{(1.853 \times 10^{33}m^{-3}) \times 2246 \times 4.885} \times \left[\frac{(1.3806 \times 10^{-23}J \cdot K^{-1})(1000K)}{(101.3 \times 10^3Pa)}\right] \times \exp\left[-\frac{(70.4 \times 10^3J \cdot mol^{-1})}{(8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})(1000K)}\right]$$

$$= 2.419$$

## 三　习题解答

**1.** 1000K、101.325kPa 时，反应$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$的$K_c = 3.54mol \cdot m^{-3}$。

(1) 求此反应的$K_p$和$K_x$。

(2) 求反应 $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的 $K_p$ 的 $K_x$。

**解** (1) $K_p = K_c(RT)^{\sum_B \nu_B}$

$$= (3.54\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times(1000\text{K})$$

$$= 2.943\times10^4\text{Pa}$$

$$K_x = K_p p^{-\sum_B \nu_B} = \frac{K_p}{p}$$

$$= \frac{(2.943\times10^4\text{Pa})}{(1.013\times10^5\text{Pa})} = 0.2905$$

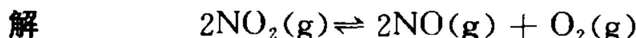
(2) $K'_p = K_p^{1/2} = 171.6(\text{Pa})^{1/2}$

$K'_x = K_x^{1/2} = 0.539$

**2.** 已知457K、总压为101.325kPa时，$NO_2$ 有5％按下式分解，求此反应的 $K_p^\ominus$。



$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$



| 解 | $2NO_2(g)$ | $\rightleftharpoons 2NO(g)$ | $+ O_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| 开始 | 2 | 0 | 0 |
| 平衡 | 2 − 0.1 | 0.1 | 0.05 |

平衡时总物质的量为 2 + 0.05

$$K_p^\ominus = \frac{p_{NO}^2 p_{O_2}}{p_{NO_2}^2 p^\ominus}$$

$$= \frac{p\left(\frac{0.1}{2+0.05}\right)^2\left(\frac{0.05}{2+0.05}\right)}{p^\ominus\left(\frac{1.9}{2+0.05}\right)^2}$$

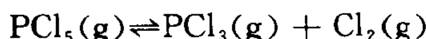
$$= 6.756\times10^{-5}$$

**3.** 在973K时，已知反应 $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$ 的 $K_p = 90180\text{Pa}$，试计算该反应的 $K_p^\ominus$ 和 $K_c$。

**解** $K_p^\ominus = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}p^\ominus} = K_p {p^\ominus}^{-1} = \frac{(90180\text{Pa})}{(101325\text{Pa})} = 0.89$

$$K_c = K_p(RT)^{-\sum_B \nu_B}$$
$$= (90180\text{Pa})(8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^{-1}(973\text{K})^{-1}$$
$$= 11.15\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

**4.** $PCl_5$ 的分解作用为



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

在 523.2K、101.325kPa 下反应到达平衡后，测得平衡混合物的密度为 2.695kg · m$^{-3}$，试计算

(1) $PCl_5(g)$ 的离解度。

(2) 该反应的 $K_p^{\ominus}$。

(3) 该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

**解** (1) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 开始 | $n$ | 0 | 0 |
| 平衡 | $n(1-\alpha)$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |

设 $\alpha$ 为解离度，平衡时总物质的量为 $n(1+\alpha)$

平衡体系中 $pV = n(1+\alpha)RT$

$$n = \frac{W_{PCl_5}}{M_{PCl_5}} = \frac{W_{混}}{M_{PCl_5}}$$

$W_{PCl_5}$ 和 $W_{混}$ 表示开始时 $PCl_5$ 的质量和混合气体的质量。

$$p = \frac{W_{混}}{V} \times \frac{1}{M_{PCl_5}}(1+\alpha)RT$$
$$= \rho \frac{1+\alpha}{M_{PCl_5}}RT$$

$$\alpha = \frac{pM_{PCl_5}}{\rho RT} - 1$$
$$= \frac{(101.325 \times 10^3\text{Pa})(208.2 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{(2.695\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})(8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(523\text{K})} - 1$$
$$= 0.80$$

另解 (1) $M_{PCl_5} = 208.2 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_{PCl_3} = 137.13 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M_{Cl_2} = 70.9 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$$

$$\overline{M} = \frac{n(1-\alpha)M_{PCl_5} + n\alpha M_{PCl_3} + n\alpha M_{Cl_2}}{n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha}$$

$$p = \frac{n_{总}}{V}RT = \frac{W_{总}}{\overline{M}}\frac{1}{V}RT = \rho\frac{RT}{\overline{M}}$$

即 $p\overline{M} = \rho RT$。

代入$\overline{M}$的表示式可求出$\alpha = 0.80$。

(2) 以 1 摩尔 $PCl_5$ 为基准

$$K_p^\ominus = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}p^\ominus} = \frac{p\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{p^\ominus\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)}$$

当 $p = p^\ominus, \alpha = 0.80$ 时

$$K_p^\ominus = 1.778$$

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$

$$= (-8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})(523K) \times \ln 1.778$$

$$= -2.502 kJ \cdot mol^{-1}$$

**5.** 合成氨时所用的氢和氮的比例为 3:1，在 673K、1013.25kPa 压力下，平衡混合物中氨的摩尔分数为 3.85%。

(1) 求 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的 $K_p^\ominus$。

(2) 在此温度时，若要得到 5% 的氨，总压应为多少帕？

**解** (1) $N_2(g) \quad + \quad 3H_3(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

平衡 $\quad \frac{1}{4}(1-x) \quad \frac{3}{4}(1-x) \quad x$

设 $x$ 为平衡时混合气体中 $NH_3$ 的摩尔分数。

$$K_p^\ominus = \frac{p_{NH_3}^2 {p^\ominus}^2}{p_{N_2}p_{H_2}^3} = \frac{p^2 {p^\ominus}^2 x^2}{p^4 \frac{1}{4}(1-x)\left[\frac{3}{4}(1-x)\right]^3}$$

$$= \frac{(0.0385)^2}{\frac{3^3}{4^4}(1-0.0385)^4} \times \left(\frac{101.325kPa}{1013.25kPa}\right)^2$$

$$= 1.64 \times 10^{-4}$$

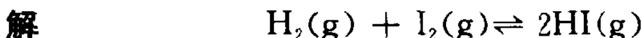
(2) 由上题得

$$p = \left\{ \frac{p^{\ominus 2} x^2}{\frac{1}{4}(1-x)\left[\frac{3}{4}(1-x)\right]^3 K_p^{\ominus}} \right\}^{1/2}$$

当 $x = 0.05$ 时　$p = 1.348 \times 10^6 \mathrm{Pa}$

**6.** 温度为 $T$ 在体积为 $V$ 的容器中，充入 1mol $H_2$，3mol $I_2$，设平衡后有 $x$mol HI 生成。若再加入 2mol $H_2$，则平衡后 HI 的物质的量为 $2x$mol，试计算 $K_p$ 值。

**解**



$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 第一次平衡 | $1-\frac{x}{2}$ | $3-\frac{x}{2}$ | $x$ |
| 第二次平衡 | $3-x$ | $3-x$ | $2x$ |

两次平衡的 $K_p$ 相同，故：

$$\frac{x^2}{\left(1-\frac{x}{2}\right)\left(3-\frac{x}{2}\right)} = \frac{(2x)^2}{(3-x)^2}$$

解得 $x = \frac{3}{2}$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{(3-x)^2} = 4$$

**7.** 对某气相反应，证明

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^{\ominus}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT^2}$$

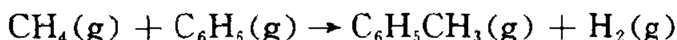
**解**　设气体为理想气体：

$$K_a^{\ominus} = K_f^{\ominus} = K_p^{\ominus} = K_c^{\ominus}\left(\frac{c^{\ominus}RT}{p^{\ominus}}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln K_c^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right)_p - \frac{\sum_B \nu_B}{T}$$

$$= \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} - \frac{\Delta(pV)}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT^2}$$

8. 过去曾有尝试用甲烷和苯蒸气的混合物在不同温度下，通过各种催化剂来制备甲苯，即



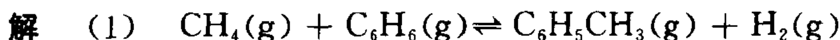
$$CH_4(g) + C_6H_5(g) \rightarrow C_6H_5CH_3(g) + H_2(g)$$

但都以失败告终。今若以等物质的量的甲烷与苯的混合物在500K时，通过适当的催化剂。

(1) 试问根据热力学的分析预期得到甲苯的最高产量为若干（用百分数表示）？已知500K时，甲烷、苯和甲苯的标准生成吉布斯自由能分别为 $-33.08$、162、172.4kJ·mol$^{-1}$。

(2) 上述过程的逆过程是芳烃加氢脱烷基反应，在石油系统中，芳烃的生产有一定意义。若在500K时，甲苯和 $H_2$ 的物质的量之比为1∶1，试问甲苯的平衡转化率为若干？

**解** (1)



$$CH_4(g) + C_6H_6(g) \rightleftharpoons C_6H_5CH_3(g) + H_2(g)$$

| | $CH_4(g)$ | $C_6H_6(g)$ | $C_6H_5CH_3(g)$ | $H_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 开始 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 平衡 | $1-\alpha$ | $1-\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ |

设 $\alpha$ 为离解度，平衡时总物质的量为2mol。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{甲苯}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{氢}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{甲烷}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{苯})$$

$$= 43.48\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -10.459$$

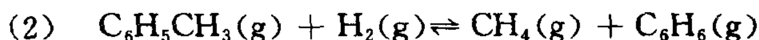
$$K_p^\ominus = 2.87 \times 10^{-5}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 2.87 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = 5.36 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{甲苯}} = \frac{\alpha}{2} = 0.27\%(\text{摩尔分数})$$

(2)



$$C_6H_5CH_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + C_6H_6(g)$$

| | $C_6H_5CH_3(g)$ | $H_2(g)$ | $CH_4(g)$ | $C_6H_6(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 平衡 | $1-y$ | $1-y$ | $y$ | $y$ |

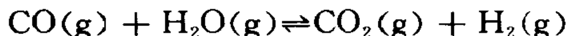
设此逆反应平衡常数为 $K_p^{\ominus\prime}$。

$$K_p^{\ominus\prime} = \frac{1}{K_p^{\ominus}} = 3.49 \times 10^4$$

$$K_p^{\ominus\prime} = \frac{y^2}{(1-y)^2} = 3.49 \times 10^4$$

$y = 0.995$ 即甲苯转化率为 99.5%。

**9.** 在 873K 和 101.325kPa 下，下列反应达到平衡



$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

若把压力从 101.325kPa 提高到原来的 500 倍，问：

(1) 若各气体均为理想气体，平衡有无变化？

(2) 若各气体的逸度系数为 $\gamma_{CO_2} = 1.09, \gamma_{H_2} = 1.10, \gamma_{CO} = 1.23, \gamma_{H_2O(g)} = 0.77$，平衡向哪个方向移动？

**解** (1) 对理想气体：

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0;\left(\frac{\partial \ln K_c^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p}$$

因为该反应的 $\sum_B \nu_B = 0$，故 $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = 0$

即增加或降低压力对平衡无影响。

(2) $K_f^{\ominus} = K_p^{\ominus} K_\gamma = K_p^{\ominus} \frac{\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2O}}$

因为 $\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2} > \gamma_{CO}\gamma_{H_2O}$，即 $K_\gamma > 1$

又因为 $K_f^{\ominus}$ 只是温度的函数，在一定温度下有定值，而 $K_\gamma > 1$，当压力从 $p^{\ominus}$ 增加至 $500p^{\ominus}$ 时，$K_p^{\ominus}$ 必然减小，因为 $K_p^{\ominus} = K_x\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\sum_B \nu_B} = K_x$，所以 $K_x$ 下降，平衡向左移动。

**10.** 298K 时，将 $NH_4HS(s)$ 放入抽空瓶中，$NH_4HS(s)$ 依下式分解：



$$NH_4HS(s) = NH_3(g) + H_2S(g)$$

测得压力为 66.66kPa，求 $K_p^\ominus$ 和 $K_p$ 值。

若瓶中原来已盛有 $NH_3(g)$，其压力为 40.00kPa，试问此时瓶中总压应为若干？

**解** $K_p^\ominus = \dfrac{p_{NH_3} \cdot p_{H_2S}}{{p^\ominus}^2} = \dfrac{(33.33\text{kPa})^2}{(101.3\text{kPa})^2} = 0.1082$

$$K_p = p_{NH_3} p_{H_2S} = (33.33\text{kPa})^2 = 1.11 \times 10^9 \text{Pa}^2$$

设平衡时 $H_2S$ 气体的分压为 $x$，则：

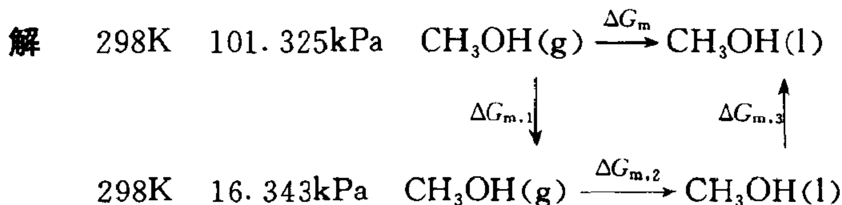
$$K_p^\ominus = \frac{(40.00 \times 10^3\text{Pa} + x) \cdot x}{{p^\ominus}^2} = 0.1082$$

解得 $x = 18863\text{Pa}$

$$p_{总} = 40000\text{Pa} + 18863\text{Pa} + 18863\text{Pa} = 77726\text{Pa}$$

**11.** 已知甲醇蒸气的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ 为 $-161.92\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。试求甲醇（液）的标准生成自由能（假定气体为理想气体，且已知 298.15K 时甲醇（液）的蒸气压为 16.343kPa）。

**解**

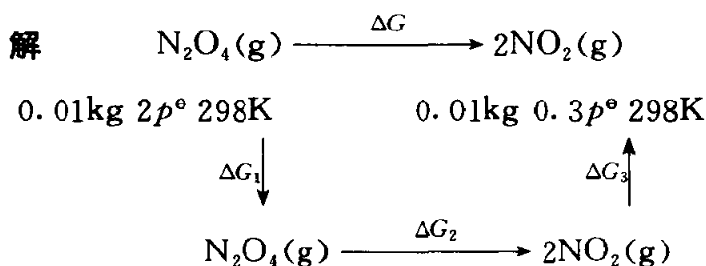



$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3} \\ &\approx \int_{101.325}^{16.343} V_g \mathrm{d}p = \int_{101.325}^{16.343} \frac{RT}{p} \mathrm{d}p \\ &= (8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298\text{K})\ln 0.1613 \\ &= -4.521\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(l) = \Delta G_m + \Delta_f G_m^\ominus(g) = -166.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**12.** 在 298.15K 时，有 0.01kg 的 $N_2O_4(g)$，压力为 202.65kPa，现把它全转变成 $NO_2(g)$，压力为 30.40kPa，求过程中的 $\Delta_r G$。

**解**







$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\Delta G_1 = n_{N_2O_4} RT\ln\frac{p^{\ominus}}{2p^{\ominus}}$$

$$= \frac{0.01\times 10^3\text{g}}{92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times(298\text{K})\ln\frac{1}{2}$$

$$= -186.7\text{J}$$

$$\Delta G_2 = n_{NO_2}\Delta_f G_m^{\ominus}(NO_2) - n_{N_2O_4}\Delta_f G_m^{\ominus}(N_2O_4)$$

$$= \frac{10\text{g}}{46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}(51.84\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) - \frac{10\text{g}}{92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}(98.29\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 11270\text{J} - 10684\text{J} = 586.0\text{J}$$

$$\Delta G_3 = n_{NO_2} RT\ln\frac{0.3p^{\ominus}}{p^{\ominus}}$$

$$= \frac{10\text{g}}{46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times(298\text{K})\ln 0.3$$

$$= -648.5\text{J}$$

$$\Delta G = (-186.7\text{J}) + (586.0\text{J}) + (-648.5\text{J})$$

$$= -249.2\text{J}$$

**13.** 反应 $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1000\text{K}) = 19290\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。若参加反应的气体是由 10% $CH_4$、80% $H_2$ 及 10% $N_2$

所组成的，试问在 $T = 1000\mathrm{K}$ 及 $p = 101.325\mathrm{kPa}$ 时能否有甲烷生成。

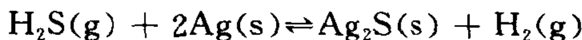
**解** $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_p$

$$Q_p = \frac{p^{\ominus} p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} = \frac{0.1 p^{\ominus 2}}{0.64 p^{\ominus 2}} = 0.1563$$

$$\Delta_r G_m = (19290\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) + (8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}) \times (1000\mathrm{K})\ln 0.1563$$
$$= 3850\mathrm{J\cdot mol^{-1}} > 0$$

所以不可能有甲烷生成。

**14.** 银可能受到 $H_2S(g)$ 的腐蚀而发生下面的反应：



$$H_2S(g) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Ag_2S(s) + H_2(g)$$

今在 298K 和标准压力 $p^{\ominus}$ 下，将银放在等体积的氢和 $H_2S$ 组成的混合气中。

(1) 试问是否可能发生腐蚀而生成硫化银。

(2) 在混合气中，硫化氢的百分数低于多少，才不致发生腐蚀？

已知：298K 时，$Ag_2S(s)$ 和 $H_2S(g)$ 的标准生成吉布斯自由能分别为 $-40.26$ 和 $-33.02\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

**解** (1) 在 298K $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(Ag_2S,s) - \Delta_f G_m^{\ominus}(H_2S,g)$
$$= -7.24\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$Q_p = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}} = 1$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} = -7.24\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} < 0$$

可能发生腐蚀生成 $Ag_2S(s)$。

(2) 设 $H_2S(g)$ 的百分数为 $x$，则

$$Q_p = \frac{1-x}{x}$$

$$\Delta_r G_m = (-7.24 \times 10^3\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) + (8.314\mathrm{J}\cdot$$

$$\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298\text{K})\ln\frac{1-x}{x}>0$$

$$\ln\frac{1-x}{x}>2.922$$

$$x<5.1\%$$

硫化氢应低于 5.1% 才不致发生腐蚀。

**15.** 已知在 300K 时

| | $H_2$ | HD | $D_2$ |
|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}/(10^{-2}\text{cm}^{-1})$ | 4.371 | 3.786 | 3.092 |
| $I/10^{47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$ | 0.458 | 0.613 | 0.919 |

试计算反应 $H_2(g)+D_2(g)=2HD(g)$ 在 300K 时的平衡常数。

已知　$\Delta U_m^{\ominus}=656.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

**解**　$$K_p^{\ominus}=\frac{f_{HD}^2}{f_{D_2}\cdot f_{H_2}}e^{-\Delta_r U_m^{\ominus}/RT}$$

$$=\left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2}m_{D_2}}\right)^{3/2}\left(\frac{\sigma_{H_2}\cdot\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2}\right)\left(\frac{I_{HD}^2}{I_{D_2}\cdot I_{H_2}}\right)\times$$

$$\left[\frac{(1-e^{-h\nu_{H_2}/kT})(1-e^{-h\nu_{D_2}/kT})}{(1-e^{-h\nu_{HD}/kT})^2}\right]\times e^{-\Delta_r U_m^{\ominus}/RT}$$

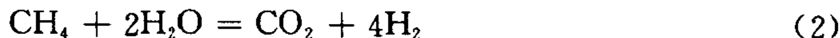
$$=1.191\times 4\times 0.8928\times 0.9435\times 0.7685$$

$$=3.08$$

**16.** 利用自由能函数以及其它有关表值，计算在 298.15K 时下列气相反应的平衡常数。



$$CH_4+H_2O=CO+3H_2 \qquad (1)$$



$$CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2 \qquad (2)$$

**解**　有关数据如下：

| | $H_2O$ | CO | $CO_2$ | $CH_4$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $-\dfrac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0)}{T}$/ $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 155.56 | 168.41 | 182.26 | 152.55 | 102.17 |
| $\Delta_f H_m^\ominus(0)/(kJ \cdot mol^{-1})$ | −238.9 | −113.81 | −393.17 | −66.90 | 0 |

反应(1)：

$$\Delta\left(\frac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0)}{T}\right) = -166.81 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(0) = 191.99 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_{p,1}^\ominus = \frac{1}{R}\left[-\Delta\left(\frac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0)}{T}\right) - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(0)}{T}\right]$$

$$= -57.39$$

$$K_{p,1}^\ominus = 1.2 \times 10^{-25}$$

反应(2)：同理可得：

$$K_{p,2}^\ominus = 1.3 \times 10^{-20}$$

**17.** 298K 时，有潮湿的空气与 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 接触，试问空气的湿度应等于多少，才能使 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$(固)(1) 不发生变化；(2) 失去水分(即风化)；(3) 吸收水分(即潮解)？

若用A代表无水盐 $Na_2HPO_4$，已知每两种盐 $A \cdot 12H_2O$ 与 $A \cdot 7H_2O$、$A \cdot 7H_2O$ 与 $A \cdot 2H_2O$、$A \cdot 2H_2O$ 与 A，平衡共存的水蒸气压分别为 2547、1935、1307Pa，298K 时纯水的蒸气压为 3171Pa。

**解** (1) 当水蒸气分压处于 2547 ～ 1935Pa 时，$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 不发生变化。即相对湿度为：

$$\frac{2547Pa}{3171Pa} = 80.32\% \sim \frac{1935Pa}{3171Pa} = 61.02\%$$

(2) 当水蒸气分压处于 1935 ～ 1307Pa 之间时，$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 失水生成 $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$。即相对湿度为：

$$\frac{1935\text{Pa}}{3171\text{Pa}} = 61.02\% \sim \frac{1307\text{Pa}}{3171\text{Pa}} = 41.21\%$$

当水蒸气分压处于 1307Pa 以下时，$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 继续失水生成无水 $Na_2HPO_4$，即相对湿度小于 41.21%。

（3）当水蒸气分压大于 2547Pa，即相对湿度大于 80.32%，$Na_2HPO_4$ 吸水潮解。

**18.** 设在某一定温度下，有一定量的 $PCl_5(g)$ 在标准压力 $p^\ominus$ 下的体积为 $1dm^3$，在该情况下 $PCl_5(g)$ 的离解度设为 50%，用计算说明在下列几种情况中，$PCl_5(g)$ 的离解度是增大还是减小。

（1）使气体的总压力减低，直到体积增加到 $2dm^3$。

（2）通入氮气，使体积增加到 $2dm^3$，而压力仍为 101.325kPa。

（3）通入氮气，使压力增加到 202.65kPa，而体积仍维持为 $1dm^3$。

（4）通入氯气，使压力增加到 202.65kPa，而体积仍维持为 $1dm^3$。

**解**　　$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

开始　　1　　0　　0

平衡　　$1 - x_1$　　$x_1$　　$x_1$

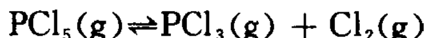
设 $x_1$ 为离解度，由题意得在 $p^\ominus$ 时 $x_1 = 0.5$，则

$$K_p^\ominus = \frac{p^2\left(\frac{0.5}{1.5}\right)^2}{p^\ominus p\left(\frac{0.5}{1.5}\right)} = \frac{1}{3}$$

（1）设气体为理想气体，$K_p^\ominus$ 只是温度的函数。

$$K_x = K_p^\ominus\left(\frac{p^\ominus}{p}\right)$$

因为 $K_p^\ominus$ 不变，而 $p$ 降低，故 $K_x$ 上升，$x$ 增加。计算如下：



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡　$1 - x_2$　　$x_2$　　$x_2$

因为 $\dfrac{p_1V_1}{n_1} = \dfrac{p_2V_2}{n_2}$

所以 $\dfrac{(p^\ominus \times 1 \times 10^{-3}\text{m}^3)}{1.5\text{mol}} = \dfrac{(p_2 \times 2 \times 10^{-3}\text{m}^3)}{(1+x_2)\text{mol}}$

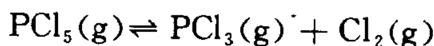
$$p_2 = \frac{1+x_2}{3}p^\ominus$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\dfrac{x_2}{1+x_2}\right)^2}{p^\ominus \times \dfrac{1-x_2}{1+x_2}} \times \frac{1+x_2}{3} \times p^\ominus = \frac{1}{3}$$

$x_2 = 0.62 > 0.5$ 故离解度增加。

(2) $K_p^\ominus = K_x\left(\dfrac{p}{p^\ominus}\right) = \dfrac{n_{Cl_2} \cdot n_{PCl_3}}{n_{PCl_5}}\left(\dfrac{p/p^\ominus}{\sum_B \nu_B}\right)$

因为 $K_p^\ominus$ 不变，$p$ 不变，$\sum_B \nu_B$ 增加必然使 $\dfrac{n_{Cl_2} \cdot n_{PCl_3}}{n_{PCl_5}}$ 增加，离解度增加。计算如下：



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡 $\quad 1-x_3 \qquad x_3 \qquad x_3 \qquad n_{N_2}$

$$n_{总} = (1+x_3) \times 1\text{mol} + n_{N_2}$$

因为 $\dfrac{p_1V_1}{n_1} = \dfrac{p_3V_3}{n_{总}}$

$$\frac{p^\ominus \times 0.001\text{m}^3}{1.5\text{mol}} = \frac{p^\ominus \times 0.002\text{m}^3}{n_{总}}$$

$$n_{总} = 3\text{mol}$$

$$K_p^\ominus = K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{\left(\dfrac{x_3}{3}\right)^2}{\dfrac{1-x_3}{3}} = \frac{1}{3}$$

$$x_3 = 0.62 > 0.5$$

(3) $K_p^\ominus = \dfrac{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}\left(\dfrac{p/p^\ominus}{\sum_B n_B}\right)$

因为$K_p^\ominus$不变，$p$和$\sum\limits_B n_B$均增加一倍，必然$\dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}$不变，即离解度不变。计算如下：



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡　$1-x_4$　　$x_4$　　　$x_4$　　$n_{N_2}$

$$n_{总} = (1+x_4)\times 1\text{mol} + n_{N_2}$$

因为 $\dfrac{p_1V_1}{n_1} = \dfrac{p_4V_4}{n_{总}}$

$$\frac{(p^\ominus \times 0.001\text{m}^3)}{1.5\text{mol}} = \frac{(2p^\ominus \times 0.001\text{m}^3)}{n_{总}}$$

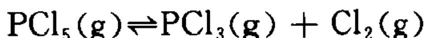
$$n_{总} = 3\text{mol}$$

$$K_p^\ominus = K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{\left(\dfrac{x_4}{3}\right)^2}{\dfrac{1-x_4}{3}} \times 2 = \frac{1}{3}$$

$x_4 = 0.5$　离解度不变。

(4) $K_p^\ominus = \dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}\left(\dfrac{p/p^\ominus}{\sum\limits_B n_B}\right)$

$K_p^\ominus$不变，$p$和$\sum\limits_B n_B$均增加1倍，故$\dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}$不变，但因$n_{Cl_2}$增加，必然$n_{PCl_5}$增加，即离解度减少。计算如下：



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡　$1-x_5$　　$x_5$　　　$y+x_5$

$$n_{总} = (1+y+x_5)\times 1\text{mol}$$

$$\frac{p_1V_1}{n_1} = \frac{p_5V_5}{n_{总}} \qquad n_{总} = 3\text{mol}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\dfrac{x_5}{3}\times\dfrac{y+x_5}{3}}{\dfrac{1-x_5}{3}} \times 2 = \frac{\dfrac{x_5}{3}\times\dfrac{2}{3}}{\dfrac{1-x_5}{3}} \times 2$$

$$= \frac{1}{3}$$

$x_5 = 0.2 < 0.5$　离解度下降。

**19.** 已知反应：$(CH_3)_2CHOH(g) = (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$ 的 $\Delta C^{\ominus}_{p,m} = 16.72 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，在 457.4K 时的 $K^{\ominus}_p = 0.36$，在 298.15K 时的 $\Delta_r H^{\ominus}_m = 61.5 kJ \cdot mol^{-1}$。

(1) 写出 $\ln K^{\ominus}_p = f(T)$ 的函数关系。

(2) 求 500K 时的 $K^{\ominus}_p$ 值。

**解**　(1) $$\Delta_r H^{\ominus}_m = \Delta_r H^{\ominus}_m(298K) + \int_{298.15}^{T} \Delta C^{\ominus}_p dT$$

$$= 61500 J \cdot mol^{-1} + (16.72 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})T - 16.72 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298.15K$$

$$= 56514 J \cdot mol^{-1} + (16.72 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})T$$

$$d\ln K^{\ominus}_p = \frac{\Delta_r H^{\ominus}_m}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln 0.36}^{\ln K^{\ominus}_p} d\ln K^{\ominus}_p$$

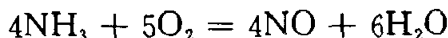
$$= \int_{457.4}^{T} \frac{[56514 J \cdot mol^{-1} + (16.72 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})T]}{RT^2} dT$$

$$\lg K^{\ominus}_p = 0.656 + 2.013 \lg(T/K) - \frac{2951}{T/K}$$

(2) $$\lg K^{\ominus}_p = 0.656 + 2.013 \lg 500 - \frac{2951}{500} = 0.187$$

$$K^{\ominus}_p = 1.53$$

**20.** 从 $NH_3$ 制备 $HNO_3$ 的一种工业方法是 $NH_3$ 与空气的混合物通过高温下的 Pt 催化剂，主要反应为



$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

根据附录数据计算 1073K 时的平衡常数（假定 $\Delta_r H^{\ominus}_m(T)$ 不随温度而改变）。

**解**　查附录 Ⅲ 得：

| | $NH_3(g)$ | $H_2O(g)$ | $NO(g)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^\ominus(T)/(kJ\cdot mol^{-1})$ | $-46.19$ | $-241.8$ | $90.37$ | $0$ |
| $\Delta_f G_m^\ominus(T)/(kJ\cdot mol^{-1})$ | $-16.63$ | $-228.59$ | $86.69$ | $0$ |

由以上数据求得：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -904.6 kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -958.26 kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_p^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT} = 386.5$$

$$K_p^\ominus(T) = 6.310 \times 10^{167}$$

假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而改变

$$\ln\frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\ln\frac{K_p^\ominus(1073)}{K_p^\ominus(298.2)}$$

$$= \frac{(-904600J\cdot mol^{-1})(774.8K)}{(8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})(298.2K)(1073K)}$$

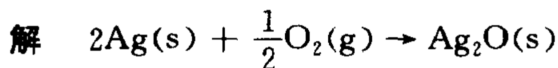
$$= -263.5$$

$$\ln K_p^\ominus(1073) = -263.5 + 386.5 = 123$$

$$K_p^\ominus(1073) = 2.51 \times 10^{53}$$

**21.** 空气和甲醇蒸气通过银催化剂后，可以得到甲醛。在反应过程中银逐渐失去光泽，并且有些碎裂。试根据下述数据，说明在823K 及气体的压力为标准压力时是否有可能形成氧化银。

$Ag_2O(s)$：$\Delta_f G_m^\ominus = -10.82 kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus = -30.57 kJ\cdot mol^{-1}$。在 298 ～ 823K 的温度区间各物质的平均比热为：$O_2$ 29.36J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$，$Ag_2O$ 65.56J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$，Ag 25.49J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$。

**解** 

$$2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Ag_2O(s)$$

$$\Delta C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus} = -0.10\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T^{\ominus}) = -30.57\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T) = \Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T^{\ominus}) + \int_{298}^{T} \Delta C_p^{\ominus}\,\mathrm{d}T$$

$$= -30\,570\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1} - (0.1\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) \times (T - 298\mathrm{K})$$

$$\Delta_r G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T^{\ominus}) = -10.82\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(823\mathrm{K})}{823\mathrm{K}} - \frac{\Delta_r G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T^{\ominus})}{298\mathrm{K}} = -\int_{298}^{823} \frac{\Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)}{T^2}\mathrm{d}T$$

$$\frac{\Delta_r G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(823\mathrm{K})}{823\mathrm{K}} = -\frac{(10\,820\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1})}{298\mathrm{K}} +$$

$$\int_{298}^{823} \frac{[30\,570\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1} + (0.1\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1})(T - 298\mathrm{K})]}{T^2}\mathrm{d}T$$

$$= -36.31\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1} + 65.41\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$= 29.1\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(823\mathrm{K}) = 24\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \gg 0$$

$$\Delta_r G_{\mathrm{m}}(823\mathrm{K}) = \Delta_r G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(823\mathrm{K}) + RT\ln Q_p$$

$$Q_p = \left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{-\frac{1}{2}} = (0.21)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_r G_{\mathrm{m}}(823\mathrm{K}) = (24\,000\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) + (8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1})(823\mathrm{K})\ln(0.21)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 29.34\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \gg 0$$

不能生成 $Ag_2O(s)$。

**22.** 已知 $Br_2(g)$ 的标准生成热 $\Delta_f H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T^{\ominus})$ 和标准生成自由能 $\Delta_f G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T^{\ominus})$ 分别为 30.71 和 3.14kJ·mol$^{-1}$。

(1) 计算液态溴在 298K 时的蒸气压。

(2) 近似计算溴在 323K 时的蒸气压。

(3) 近似计算标准压力下液态溴的沸点。

**解** $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$

(1) $\Delta G_m^\ominus(T) = -RT\ln K_p^\ominus(T) = -RT\ln\left(\dfrac{p_{Br_2}}{p^\ominus}\right)$

$$\ln\left(\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus}\right) = -\frac{\Delta G_m^\ominus(T)}{RT} = -\frac{\Delta_f G_m^\ominus(Br_2,g,298K)}{RT}$$

$$= -\frac{3140J\cdot mol^{-1}}{(8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})(298K)}$$

$$= -1.2674$$

$$\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus} = 0.2816$$

$$p_{Br_2} = 0.2816 \times p^\ominus = 28.53kPa$$

(2) $\ln\dfrac{K_p^\ominus(323K)}{K_p^\ominus(298K)} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{298K} - \dfrac{1}{323K}\right)$

$$= \frac{(30710J\cdot mol^{-1})}{(8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})}\left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{323K}\right)$$

$$= 0.9594$$

$$\frac{K_p^\ominus(323K)}{K_p^\ominus(298K)} = 2.610$$

$$K_p^\ominus(323K) = 2.610 \times 0.2816 = 0.7350$$

$$K_p^\ominus(323K) = \frac{p_{Br_2}}{p^\ominus} = 0.7350$$

$$p_{Br_2} = 0.7350p^\ominus = 74.47kPa$$

(3) 沸腾时 $p_{Br_2} = p^\ominus$ 即 $K_p^\ominus(T) = 1$

$$\ln\frac{K_p^\ominus(323K)}{K_p^\ominus(T)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{323K}\right)$$

$$\ln 0.7350 = \frac{30710J\cdot mol^{-1}}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{323K}\right)$$

$$T_b = 332K$$

**23.** 在 448 ～ 688K 的温度区间内，用分光光度法研究了下面的气相反应：



$I_2$ + 环戊烯 → 2HI + 环戊二烯

得到 $K_p^\ominus$ 与温度的关系为

$$\ln K_p^\ominus = 17.39 - \frac{51034\text{K}}{4.575T}$$

(1) 计算在 573K 时，反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$。

*(2) 若开始时用等量的 $I_2$ 和环戊烯混合，温度为 573K，起始总压为 101.325kPa，试求平衡后 $I_2$ 的分压。

(3) 若起始压力为 1013.25kPa，试求平衡后 $I_2$ 的分压。

**解** (1) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$

$$= -RT\left(17.39 - \frac{11155\text{K}}{T}\right)$$

$$= (92743\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) - (144.58\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})T$$

当 $T = 573.2\text{K}$ 时

$$\Delta_r G_m^\ominus = 9.87\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$$

同上式比较得

$$\Delta_r H_m^\ominus = 92.74\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 144.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) $\ln K_p^\ominus = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\dfrac{9870\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(573\text{K})}$

$$= -2.0711$$

$$K_p^\ominus = 0.1260$$



反应式 $I_2$ + 环戊烯 ⇌ 2HI + 环戊二烯

平衡： $\dfrac{p^\ominus}{2} - p_2$ $\quad \dfrac{p^\ominus}{2} - p_2$ $\quad 2p_2$ $\quad p_2$

设平衡时环戊二烯的分压为 $p_2$

$$K_p^\ominus = \frac{p_{\text{HI}}^2 p_2}{p^\ominus p_{I_2} p_{\text{环}}} = \frac{4p_2^3}{p^\ominus\left(\dfrac{p^\ominus}{2} - p_2\right)^2} = 0.1260$$

解得 $p_2 = 0.1552 \times p^\ominus$

$$p_{I_2} = \frac{p^\ominus}{2} - 0.1552 \times p^\ominus = 0.3448 \times p^\ominus = 34.94\text{kPa}$$

(3) 总压为 $10 \times p^\ominus$

$$p_{I_2} = p_{环} = 5 \times p^\ominus - p_2$$

同理解得 $p_2 = 0.819 \times p^\ominus$

$$p_{I_2} = 4.181 \times p^\ominus = 423.64\text{kPa}$$

**24.** 液态 $Br_2$ 在 331.4K 时沸腾，$Br_2(l)$ 在 282.5K 时的蒸气压为 13.33kPa，计算 298.2K 时 $Br_2(g)$ 的标准生成吉布斯自由能。

**解** $Br_2(l) \rightarrow Br_2(g)$

$$K_p^\ominus = \frac{p_{Br_2}}{p^\ominus}$$

当 $T = 331.4\text{K}$ 时 $p_{Br_2} = p^\ominus, K_p^\ominus(331.4\text{K}) = 1$

当 $T = 282.5\text{K}, p_{Br_2} = 0.1316p^\ominus, K_p^\ominus(282.5\text{K}) = 0.1316$

$$\Delta G_m^\ominus(331.4\text{K}) = -RT \ln K_p^\ominus(331.4\text{K}) = \Delta H_m^\ominus(331.4\text{K}) - (331.4\text{K})\Delta S_m^\ominus(331.4\text{K})$$

$$\Delta G_m^\ominus(282.5\text{K}) = -RT \ln K_p^\ominus(282.5\text{K}) = \Delta H_m^\ominus(282.5\text{K}) - (282.5\text{K}) \times \Delta S_m^\ominus(282.5\text{K})$$

设 $\Delta H_m^\ominus$ 和 $\Delta S_m^\ominus$ 同温度无关，上两式即为

$$\begin{cases} \Delta H_m^\ominus - (331.4\text{K})\Delta S_m^\ominus = 0 \\ \Delta H_m^\ominus - (282.5\text{K})\Delta S_m^\ominus = -(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times (282.5\text{K})\ln 0.1316 \end{cases}$$

解得 $\Delta H_m^\ominus = 32.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

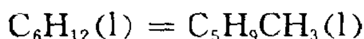
$$\Delta S_m^\ominus = 97.40\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_m^\ominus(298.2\text{K}) = \Delta H_m^\ominus - (298.2\text{K})\Delta S_m^\ominus$$

$$= 3.23\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}, 298.2\text{K}) = \Delta G_m^\ominus(298.2) = 3.23\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**25.** 环己烷和甲基环戊烷之间有异构化作用：



$$C_6H_{12}(\text{l}) = C_5H_9CH_3(\text{l})$$

异构化反应的平衡常数与温度有如下的关系：

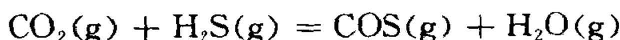
$$\ln K = 4.814 - \frac{17120\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}$$

试求 298K 时异构化反应的熵变。

**解** $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K = -RT \times 4.814 + 17120\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = 4.814R = 40.02\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**26.** $CO_2$ 与 $H_2S$ 在高温下有如下反应：



$$CO_2(\text{g}) + H_2S(\text{g}) = COS(\text{g}) + H_2O(\text{g})$$

今在 610K 时，将 $4.4 \times 10^{-3}$kg 的 $CO_2$ 加入 2.5dm$^3$ 体积的空瓶中，然后再充入$H_2S$使总压为1013.25kPa。平衡后取样分析其中含水的摩尔分数为 0.02。同样重复上述实验，但温度维持在 620K，平衡后取样分析，其中含水的摩尔分数为 0.03(计算时可假定气体为理想气体)。

(1) 计算 610K 时的 $K_p^\ominus$。

(2) 求 610K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

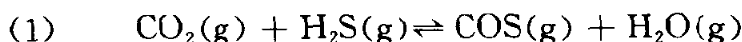
(3) 计算反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$。

(4) 在 610K 时，在反应器中充入不活泼气体，使压力加倍(若保持反应器的体积不变)，试问 COS 的产量是增加、减少还是不变？如充入不活泼气体后保持压力不变，而使体积加倍，问 COS 的产量是否受到影响？

**解** 初始 $CO_2$ 物质的量

$$n_{CO_2}^0 = \frac{W}{M} = \frac{4.4 \times 10^{-3}\text{kg}}{44 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1\text{mol}$$

初始 $H_2S$ 物质的量 $n_{H_2S}^{O} = \dfrac{pV}{RT} - n_{CO_2}^{O} = 0.4\text{mol}$



(1) $\quad CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 初始 | 0.1 | 0.4 | 0 | 0 |
| 平衡 | $0.1-\alpha$ | $0.4-\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ |

$\alpha$ 为平衡时 COS 物质的量。

在 $T = 610\text{K}$ 时 $x_{H_2O} = 0.02 = \dfrac{\alpha}{0.5\text{mol}} \qquad \alpha = 0.01\text{mol}$

$$K_p^{\ominus}(610\text{K}) = \frac{\left(\dfrac{\alpha}{0.5}\right)^2}{\dfrac{(0.1-\alpha)(0.4-\alpha)}{0.5\times 0.5}} = 2.849\times 10^{-3}$$

当 $T = 620\text{K}$ 时，$n_{总} = (0.5\text{mol}) \times \dfrac{(610\text{K})}{(620\text{K})} = 0.491\text{mol}$

$$x_{H_2O} = 0.03 = \frac{\alpha}{(0.491\text{mol})}, \alpha = 0.0147\text{mol}$$

$$K_p^{\ominus}(620\text{K}) = 6.737\times 10^{-3}$$

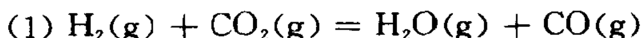
(2) $\Delta_r G_m^{\ominus}(610\text{K}) = -RT\ln K_p^{\ominus}(610\text{K}) = 29.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $\ln\dfrac{K_p^{\ominus}(620\text{K})}{K_p^{\ominus}(610\text{K})} = \dfrac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{610\text{K}} - \dfrac{1}{620\text{K}}\right)$

$\Delta_r H_m^{\ominus} = 270.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

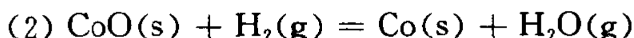
(4) 由于该反应的 $\sum_B \nu_B = 0$，故充入不活泼气体均不能影响 $COS(g)$ 的产率。

**27.** 在 723K 时，将 0.1mol $H_2$ 和 0.2mol $CO_2$ 通入抽空的瓶中，发生如下的反应：



(1) $H_2(g) + CO_2(g) = H_2O(g) + CO(g)$

平衡后的总压力为 50.66kPa，经分析其中水蒸气的摩尔分数为 10%。今在容器中加入过量的 $CoO(s)$ 和 $Co(s)$，在容器中又增加了如下的平衡：



(2) $CoO(s) + H_2(g) = Co(s) + H_2O(g)$



(3) $CoO(s) + CO(g) = Co(s) + CO_2(g)$

经分析此时容器中水蒸气的摩尔分数为 30%，试计算 $K_1$、$K_2$ 和 $K_3$。

**解**　(1) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

平衡　$0.1-\alpha$　$0.2-\alpha$　$\alpha$　$\alpha$

$\alpha$ 为平衡时 CO 物质的量，$n_{总} = 0.3\text{mol}$

$$\alpha = n_{总} x_{H_2O} = (0.3\text{mol}) \times 0.1 = 0.03\text{mol}$$

$$K_1 = \frac{\left(\frac{\alpha}{0.3}\right)^2}{\frac{0.1-\alpha}{0.3} \times \frac{0.2-\alpha}{0.3}} = 7.563 \times 10^{-2}$$

在反应(1)和(2)中，若用去一份氢就生成一份水。在反应(1)和(3)中，用去一份 $CO_2$ 生成一份 CO。体系中总物质的量不变，$n_{总} = 0.3\text{mol}$。

$$\alpha_{H_2O} = (0.3\text{mol}) \times 0.3 = 0.09\text{mol}$$

$$\alpha_{H_2} = (0.1\text{mol}) - (0.09\text{mol}) = 0.01\text{mol}$$

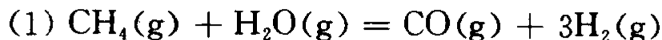
$$K_2 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{H_2}} = \frac{(0.09\text{mol})}{(0.01\text{mol})} = 9$$

因为　(3) = (2) − (1)

所以　$K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{9}{0.07563} = 119$

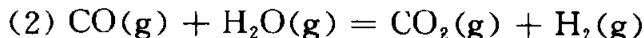
*28. 一个可能大规模制 $H_2$ 的方法是使 $CH_4 + H_2O$ 的混合气体通过热的催化床，设用 5:1 的 $H_2O$:$CH_4$ 的混合气，$T = 873\text{K}$，$p = 101.325\text{kPa}$，若只有下列反应发生：

(1) $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$



$\Delta_r G_m^\ominus(1) = 4435\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$



$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -6633\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

求放出干的平衡气体（即除去 $H_2O$ 气后的气体）的组成。

**解**　首先求出两反应的 $K_p^\ominus$

$$\ln K^{\ominus}_{p,1} = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}_{m,1}}{RT} \qquad K^{\ominus}_{p,1} = 0.54$$

$$\ln K^{\ominus}_{p,2} = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}_{m,2}}{RT} \qquad K^{\ominus}_{p,2} = 2.49$$

设两反应同时达平衡,则有下列关系：



$$CH_4 \quad + \quad H_2O \rightleftharpoons CO \quad + \quad 3H_2 \qquad (1)$$

$$1-x \qquad 5-x-y \qquad x-y \qquad 3x+y$$



$$CO \quad + \quad H_2O \rightleftharpoons CO_2 \quad + \quad H_2 \qquad (2)$$

$$x-y \qquad 5-x-y \qquad y \qquad 3x+y$$

$$n_{总} = 6 + 2x$$

$$\begin{cases} K^{\ominus}_{p,1} = \dfrac{\left(\dfrac{x-y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{3x+y}{6+2x}\right)^3}{\left(\dfrac{1-x}{6+2x}\right)\left(\dfrac{5-x-y}{6+2x}\right)} = 0.54 \\[2ex] K^{\ominus}_{p,2} = \dfrac{\left(\dfrac{y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{3x+y}{6+2x}\right)}{\left(\dfrac{x-y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{5-x-y}{6+2x}\right)} = 2.49 \end{cases}$$

联立两方程求得：

$$x = 0.911\text{mol}, y = 0.653\text{mol}$$

除去 $H_2O$ 后

$$n'_{总} = [(1-x) + (x-y) + (3x+y) + y]\text{mol}$$
$$= (1 + 3x + y)\text{mol} = 4.386\text{mol}$$

$$CH_4\% = \frac{1-x}{4.386} = 2.03\%$$

$$CO\% = \frac{x-y}{4.386} = 5.88\%$$

$$H_2\% = \frac{3x+y}{4.386} = 77.2\%$$

$$CO_2\% = \frac{y}{4.386} = 14.89\%$$



**29.** 反应(Ⅰ) $2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$,

反应(Ⅱ) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) = CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$。已知在 323K 各自平衡时，反应(Ⅰ)的离解压为 3999Pa，反应(Ⅱ)的水蒸气压力为 6052Pa。试计算由 $NaHCO_3$、$Na_2CO_3$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 所组成的体系在平衡时二氧化碳的分压。

**解**

$$\begin{cases} 2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + \underset{x+y}{H_2O(g)} + \underset{x}{CO_2(g)} \\ CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) = CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + \underset{x+y}{2H_2O(g)} \end{cases}$$

$$K_{p,1} = p_{H_2O}p_{CO_2} = \left(\frac{3999}{2}\text{Pa}\right)^2 = 3.893 \times 10^{-4} \times (p^\ominus)^2$$
$$= (x+y)x$$

$$K_{p,2} = p_{H_2O}^2 = (6052\text{Pa})^2 = 3.568 \times 10^{-3} \times (p^\ominus)^2$$
$$= (x+y)^2$$

两反应同时共存时，必须同时满足两方程。

联立解出 $p_{CO_2} = x = 6.517 \times 10^{-3} p^\ominus = 660.4\text{Pa}$

**30.** 下列转换作用

HgS(红) = HgS(黑) 的 $\Delta_{trs}G_m^\ominus = (4100 - 6.09T/\text{K})4.184$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(1) 问在 373K 时哪一种 HgS 较为稳定。

(2) 求该反应的转换温度。

**解** (1) 当 $T = 373\text{K}$

$$\Delta_{trs}G_m^\ominus = 7649\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即 $\Delta_{trs}G_m = 7649\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

反应不能正向进行，故 HgS(红) 稳定。

(2) $T_{转} = \dfrac{\Delta H_m^\ominus}{\Delta S_m^\ominus} = \dfrac{4100}{6.09\text{K}^{-1}} = 673.3\text{K}$

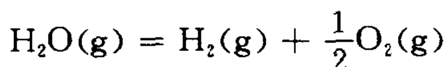
**31.** (1) 由甲醇可以通过脱氢制甲醛



$$CH_3OH(g) = HCHO(g) + H_2(g)$$

利用 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 一式估算反应的转折温度，并估算 973K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$(973K) 及 $K_p^\ominus$。

(2) 电解水是得到纯氢的重要来源之一。问能否用水直接加热分解得到氢？



$$H_2O(g) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

试估计其转折温度。已知 HCHO(g) 的 $\Delta_f H_m^\ominus(T) = -115.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta S_m^\ominus(T) = 220.13\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

**解**　(1) 先查附录 Ⅲ，得到进行计算所需的数据。

| | $CH_3OH(g)$ | HCHO(g) | $H_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^\ominus$/ (kJ · mol$^{-1}$) | −201.25 | −115.93 | 0 | −241.83 | 0 |
| $S_m^\ominus$/ (J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$) | 237.6 | 220.13 | 130.59 | 188.72 | 205.03 |

反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 85.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 113.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = 754\text{K}$$

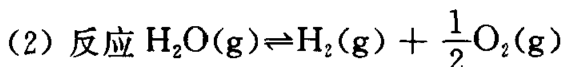
$$\Delta_r G_m^\ominus(973\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$$

$$= -24.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

$$= \frac{24700\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(973\text{K})} = 3.053$$

$$K_p^\ominus = 21.2$$



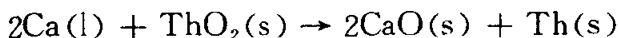
(2) 反应 $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 241830\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 44.4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = 5447\text{K}$$

**32.** 反应



$$2\text{Ca(l)} + \text{ThO}_2\text{(s)} \rightarrow 2\text{CaO(s)} + \text{Th(s)}$$

1373K 时,$\Delta_r G_m^\ominus = -10.46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;1473K 时,

$\Delta_r G_m^\ominus = -8.37\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

试估计 Ca(l) 能还原 $ThO_2$(s) 的最高温度。

**解**
$$\begin{cases} \Delta_r G_m^\ominus(1373\text{K}) - \Delta_r H_m^\ominus(T) - (1373\text{K})\Delta_r S_m^\ominus(T) \\ \Delta_r G_m^\ominus(1473\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - (1473\text{K})\Delta_r S_m^\ominus(T) \end{cases}$$

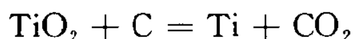
联立两方程解得:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -39.16\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = -2.09 \times 10^{-2}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{\Delta_r S_m^\ominus(T)} = 1874\text{K}$$

**33.** 试估计能否像炼铁那样,直接用碳来还原 $TiO_2$



$$\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{Ti} + \text{CO}_2$$

已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) = -394.38\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

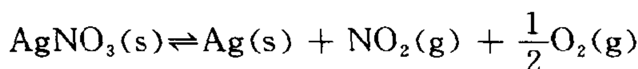
$\Delta_f G_m^\ominus(\text{TiO}_2) = -852.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

**解** 反应 $\text{TiO}_2\text{(s)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons \text{Ti(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= (-394.38\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-852.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 458.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

反应不能正向进行。

**34.** $AgNO_3$ 若按下式进行分解

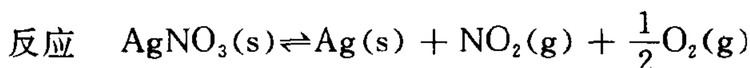


$$\text{AgNO}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{NO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$$

试求其分解温度。所需数据自己查阅。

**解** 查表得

|  | $AgNO_3(s)$ | $Ag(s)$ | $NO_2(g)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$ | $-123.14$ | 0 | 33.85 | 0 |
| $S_m^\ominus/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ | 140.92 | 42.7 | 240.45 | 205.03 |



反应　$AgNO_3(s) \rightleftharpoons Ag(s) + NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 156.99 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 244.7 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = 642K$$

## 四　自测题

### （一）选择题

1. 在温度 $T$、压力 $p$ 时，理想气体反应 $C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g)$ 的平衡常数 $K_c/K_x$ 比值为　（　）

   (*a*) $RT$　(*b*) $1/RT$　(*c*) $RT/p$　(*d*) $p/RT$

2. 气相反应 $A + B = 2C + D$ 在 298K、恒定容器内进行，A 和 B 的初始分压分别为 101.325kPa，当反应达平衡后，A 和 B 的平衡分压均为 $\frac{1}{3} \times 101.325$kPa，起始时容器内不含 C 和 D，则该反应在 298K 时的 $K_c/mol \cdot dm^{-3}$ 为　（　）

   (*a*) $4.31 \times 10^{-3}$　(*b*) 8

   (*c*) 10.67　(*d*) 16

3. 标准态的选择对某些物理量有影响的是下述几组物理量中的哪一组　（　）

   (*a*) $f$、$\mu$、$\Delta_r G_m^\ominus$　(*b*) $m$、$\mu^\ominus$、$\Delta F$

   (*c*) $a$、$\mu^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$　(*d*) $a$、$\mu$、$(\partial G/\partial \xi)_{t,p,W_f} = 0$

4. 某实际气体反应的平衡常数用逸度表示为 $K_f^\ominus$，则 $K_f^\ominus$ 与下述物理量有关的是　（　）

(a) 体系的总压力　　　　　(b) 催化剂

(c) 温度　　　　　(d) 惰性气体的数量

**5.** 反应$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$在873K、100kPa下达化学平衡，当压力增至5000kPa时，各气体的逸度系数为：$\gamma(CO_2)=1.90$；$\gamma(H_2)=1.10$；$\gamma(CO)-1.23$；$\gamma(H_2O)=0.77$，则平衡点将　　(　　)

(a) 向右移动　　　　　(b) 不移动

(c) 向左移动　　　　　(d) 无法确定

**6.** 在刚性密闭容器中，有下列理想气体反应达平衡　$A(g)+B(g)\rightleftharpoons C(g)$，若在恒温下加入一定量惰性气体，则平衡将

(　　)

(a) 向右移动　　　　　(b) 向左移动

(c) 不移动　　　　　(d) 无法确定

**7.** 在一定温度下，一定量的$PCl_5(g)$在某种条件下的离解度为$\alpha$，欲使$\alpha$增加则需采用　　(　　)

(a) 增加压力使体积缩小一倍

(b) 保持体积不变，通入$N_2$气使压力增加一倍

(c) 保持压力不变，通入$N_2$气使体积增加一倍

(d) 保持体积不变，通入$Cl_2$气使压力增加一倍

**8.** 已知$FeO(s)+C(s)=\!=\!=CO(g)+Fe(s)$，反应的$\Delta_r H_m^\ominus$为正，$\Delta_r S_m^\ominus$为正(设$\Delta_r H_m^\ominus$和$\Delta_r S_m^\ominus$不随温度而变化)，欲使反应正向进行，则一定　　(　　)

(a) 高温有利　　　　　(b) 低温有利

(c) 与温度无关　　　　　(d) 与压力有关

**(二) 填充题**

**1.** 在298K时反应$N_2O_4(g)=2NO_2(g)$的$K_p^\ominus=0.1132$，当$p(N_2O_4)=p(NO_2)=1kPa$时反应将向__________移动。当$p(N_2O_4)=10kPa$，$p(NO_2)=1kPa$时，反应将向______移动。

2. 实验证明：两块表面无氧化膜的光滑洁净的金属紧靠一起时会自动粘合在一起，现有两个表面镀铬的宇宙飞船由地面进入外层空间对接时它们将__________自动粘在一起。已知 $\Delta_f G_m^\ominus[Cr_2O_3(s), 298.15K] = -1079kJ \cdot mol^{-1}$，设外层空间气压为 $1.013 \times 10^{-9}Pa$，空气组成与地面相同。不考虑温度影响。

3. 若以 A 代表 $Na_2HPO_4$。已知 $A \cdot 12H_2O(s) = A \cdot 7H_2O(s) + 5H_2O(g)$；$A \cdot 7H_2O(s) = A \cdot 2H_2O(s) + 5H_2O(g)$；$A \cdot 2H_2O(s) = A(s) + 2H_2O(g)$。三个反应各自的平衡水汽压力分别为 $0.02514p^\ominus$；$0.0191p^\ominus$；$0.0129p^\ominus$，298K 的饱和水汽压为 $0.0313p^\ominus$。现于某沙漠地区气温为 298K，相对湿度稳定在 45%，有一长期在此保存的 $A \cdot 7H_2O$(AR) 样品，该样品的稳定组成可能性最大的是__________。

4. 将 $NH_4HS(s)$ 放在抽空瓶内，在 298K 时发生分解测得压力为 66.66kPa，则分解反应 $NH_4HS(s) = NH_3(g) + H_2S(g)$ 的 $K_p^\ominus$ 为__________；$K_p$ 为__________。若瓶中原来盛有压力为 40.00kPa 的 $NH_3(g)$，则此时瓶中的总压为__________。

5. 一个抑制剂结合到碳酸酐酶中去时，在 298K 下反应的平衡常数为 $K_a^\ominus = 4.17 \times 10^7$，$\Delta_r H_m^\ominus = -45.1kJ \cdot mol^{-1}$，则在该温度下反应的 $\Delta_r S_m^\ominus =$ __________ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

6. 已知 298K 时，固体甘氨酸的标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$(甘) $= -370.7kJ \cdot mol^{-1}$。甘氨酸在水中的饱和浓度为 $3.33mol \cdot kg^{-1}$，又已知 298K 时甘氨酸水溶液的标准态取 $m = 1$ 时其标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(aq) = -372.9kJ \cdot mol^{-1}$，则甘氨酸在饱和溶液中的活度 $a =$ __________，活度系数 $\gamma =$ __________。

7. 最低能量零点选择不同，则配分函数的值__________，内能值__________，熵值__________，等容热容值__________。（填相同或不同）

8. 反应 $2Ca(l) + ThO_2(s) \rightarrow 2CaO(s) + Th(s)$，在 1373K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = -10.46 kJ \cdot mol^{-1}$，在 1473K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = -8.37 kJ \cdot mol^{-1}$，试估计 Ca(l) 能还原 $ThO_2(s)$ 的最高温度 $T$ 为________。

（三）计算题

1. 已知气相反应 $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 的标准平衡常数 $K_c^\ominus$ 与温度 $T$ 的函数关系为：

$$\lg K_c^\ominus = 10373K/T + 2.222\lg T/K - 14.585$$

上述反应视为理想气体反应。

(1) 求该反应在 1000K 时的 $\Delta_r U_m^\ominus$，$\Delta_r H_m^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus$。

(2) 在 1000K、$2 \times 101325$Pa 下若有 $SO_2$、$O_2$、$SO_3$ 的混合气体，其中 $SO_2$ 占 20%，$O_2$ 占 20%(体积百分比)。试判断在此条件下的反应方向。

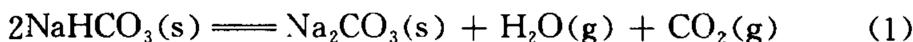
2. 已知气相反应　$A(g) + B(g) = C(g) + D(g)$ 在 400K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus = 16736 J \cdot mol^{-1}$；$\Delta_r H_m^\ominus = 41840 J \cdot mol^{-1}$。其中 A、C 是双原子分子，B 是线型三原子分子，D 是非线型三原子分子。试计算此反应在 800K 下进行时的平衡转化率。假设在此温度区间(400 ~ 800K)各种分子的振动自由度均充分开放。

3. 下列理想气体反应　$A_2(g) + B_2(g) = 2AB(g)$，如果 A 和 B 的摩尔质量近乎相等，$M_A \approx M_B \approx 36 g \cdot mol^{-1}$，$A_2$、$B_2$ 和 AB 分子的原子核间距近乎相等，$r_{AA} \approx r_{BB} \approx r_{AB} \approx 10^{-10}$m，其振动频率也近乎相等，$\nu_{AA} \approx \nu_{BB} \approx \nu_{AB} \approx 10^{13} S^{-1}$，产物分子与反应物分子的基态能量之差 $\Delta U_{0,m}^\ominus \approx -8.314 kJ \cdot mol^{-1}$。试计算：

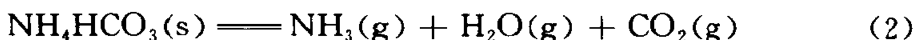
(1) 上述反应于 500K 下的平衡常数 $K_p^\ominus$ 的值。

(2) 设反应的标准焓变与温度无关，且 $\Delta_r H_m^\ominus \approx N_A \Delta\epsilon \approx \Delta U_{0,m}^\ominus$。求反应熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$。

4. 已知下述反应：



$$2NaHCO_3(s) \Longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (1)$$



$$NH_4HCO_3(s) \Longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = (129076 - 334.2T/K)J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = (171502 - 476.4T/K)J \cdot mol^{-1}$$

(1) 计算 298K 时当 $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$ 和 $NH_4HCO_3$ 平衡共存时氨的分压 $p(NH_3)$。

(2) 当 $p(NH_3)$ 的分压为 50662.6Pa 时，欲使 $NH_4HCO_3$，$Na_2CO_3$ 和 $NaHCO_3$ 平衡共存所需的温度，若超过此温度，平衡如何移动？

(3) 有人设想在 298K 时利用 $NaHCO_3$、$Na_2CO_3$ 与 $NH_4HCO_3$ 共同盛放于一密闭容器内，试图保存 $NH_4HCO_3$ 以免受更大分解，该想法能否成立？试以热力学分析之。

**自测题答案**

(一) 1-*d*；2-*a*；3-*c*；4-*c*；5-*c*；6-*c*；7-*c*；8-*a*

(二) 1-(右，左)；2-(不会自动粘在一起，因为反应 $Cr_2O_3(s) \rightarrow 2Cr(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m = 935.2kJ \cdot mol^{-1} > 0$)

3-($A \cdot 2H_2O$)；4-(0.1082，$1.11 \times 10^9 Pa^2$，77718Pa)

5-($-5.53J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)；6-(2.43，0.7298)

7-(不同、不同、相同、相同)；8-1874K

(三) 1-(1) $\Delta_r G_m^\ominus = -10.33kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_r H_m^\ominus = -188.4kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta_r U_m^\ominus = -180.14kJ \cdot mol^{-1}$；

(2) $Q_p > K_p^\ominus$ 反应向右进行

2-($\alpha = 0.64$)

3-(1) $K_p^\ominus = 29.6$ (2) $\Delta_r S_m^\ominus = 11.5J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

4-(1) $p(NH_3) = 99.30kPa$

(2) $T = 286.9K$，温度升高，平衡右移

(3) 此设想不成立，加入 $NaHCO_3(s)$ 和 $Na_2CO_3(s)$ 反而使 $NH_4HCO_3(s)$ 分解更多

# 第七章　电解质溶液

## 一　基本公式和内容提要

法拉第定律：　$Q = nzF$　(7-1)

$$m = \frac{Q}{zF}M \quad (7\text{-}2)$$

离子迁移数：　$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{Q_B}{Q}$　(7-3)

$$\sum t_B = \sum t_+ + \sum t_- = 1 \quad (7\text{-}4)$$

电导：　$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \kappa \frac{A}{l}$　(7-5)

电导率：　$\kappa = \frac{1}{\rho}$　　单位：$S \cdot m^{-1}$　(7-6)

摩尔电导率：　$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$　　单位：$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$　(7-7)

科尔劳乌施经验式：　$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty}(1 - \beta\sqrt{c})$　(7-8)

离子独立移动定律：　$\Lambda_m^{\infty} = \lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty}$　(7-9)

奥斯特瓦尔德稀释定律：

$$K_c^{\ominus} = \frac{\frac{c}{c^{\ominus}}\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\infty}(\Lambda_m^{\infty} - \Lambda_m)} \quad (7\text{-}10)$$

平均质量摩尔浓度：　$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$　(7-11)

平均活度系数：　$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$　(7-12)

平均活度：　$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$　(7-13)

电解质B的活度：　$a_B = a_{\pm}^{\nu} = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu}$　(7-14)

离子强度： $I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$ (7-15)

德拜 - 休克尔公式： $\lg\gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-|\sqrt{I}$ (7-16)

式中　$\lg\gamma_{\pm}$ 用的是以 10 为底的对数，$A$ 值与溶剂和温度有关，$A$ 的单位：$(kg \cdot mol^{-1})^{1/2}$，几个重要物理量的联系公式：

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

$$= \frac{\lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} = \frac{U_+^{\infty} F}{(U_+^{\infty} + U_-^{\infty})F} \tag{7-17}$$

式中 $r_+$ 为离子移动速率$(m \cdot s^{-1})$，$U_+$ ($U_-$) 为正(负) 离子的电迁移率(亦称淌度，单位为 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$)，对负离子有类似的表达式。(7-17) 式近似可用于浓度不太大的强电解质溶液，即设 $\lambda_{m,+}^{\infty} \approx \lambda_{m,+}$，$U_+^{\infty} \approx U_+$，$\Lambda_m^{\infty} \approx \Lambda_m$。

电解质溶液之所以能导电，是由于溶液中含有能导电的正、负离子。若通电于电解质溶液，会发生离子的定向迁移以及电极上就有氧化或还原作用发生。电极上起作用物质的质量与通入的电量及该物质的摩尔质量成正比。若通电于几个串联电解池，则在各个电解池的两极上起作用的物质的量相同($n = Q/zF$)。为了描述电解质溶液的导电行为，引入了离子速率 $r_i$、离子电迁移率(即淌度)$U_i$、离子迁移数 $t_i$、电导 $G$、电导率 $\kappa$、摩尔电导率 $\Lambda_m$ 和离子摩尔电导率 $\lambda_m$ 等概念。为了描述电解质溶液偏离理想溶液的行为以及溶液中单个离子的性质无法用实验测定而又引入了离子强度 $I$、离子平均活度 $a_{\pm}$、离子平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}$ 和平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 等概念。$\gamma_{\pm}$ 的值可以用测电动势等实验方法进行测定，对稀溶液也可以用德拜 - 休克尔极限定律公式进行理论计算。

**迁移数**

迁移数是指某种离子迁移的电量占通过电池总电量的分数。无论在原电池还是在电解池中，离子在电场的作用下总是作定向移动，阴离子移向阳极(不一定是正极)，阳离子移向阴极(不一定

是负极)。对于只含一种正负离子荷电相同的电解质溶液,某种离子的迁移数与该离子的运动速度成正比,即某离子的迁移速率 $r_i$(或淌度 $U_i$)越大,该离子输送的电量也越多,对电导的贡献就大,所以迁移数也越大。但在混合电解质溶液中,某种离子的迁移数总是受其它电解质的影响,所以上述各量之间的关系就比较复杂,改变外加电压,可影响离子的运动速度,但一般不影响离子的迁移数,因为正、负离子的运动速度成比例地改变。当溶液浓度变化时,由于正负离子迁移的速率并不成比例地改变,所以会影响离子的迁移数,不过这种影响不大。迁移数的测定主要有三种方法:(1) 希托夫法;(2) 界面移动法;(3) 电动势法。在用希托夫法计算离子迁移数时,应首先弄清电极上所起的反应和溶液中离子迁移的方向。由于测定中忽略了溶剂分子迁移的影响,所以用希托夫法测定的迁移数称为表观迁移数;若将溶剂分子迁移的影响考虑在内,则计算出的迁移数称为真实迁移数。

**电导**

电导是电阻的倒数。溶液的电导是各种离子电导的总和。电解质溶液的导电能力决定于溶液中离子的浓度、离子的运动速度和离子的价数。电导率是电阻率的倒数,在数值上相当于单位长度、单位截面积的导体的电导。强电解质溶液的电导率在浓度不太高时,随着浓度的增加而增大。摩尔电导率是指把含有 1mol 电解质的溶液置于相距为单位距离的电导池的两个平行电极之间,这时所具有的电导。因为电解质的物质的量已指定为 1mol,所以可以用摩尔电导率这个物理量来比较电解质导电能力的大小。摩尔电导率随着溶液浓度的降低、离子间相互作用的减小反而增加。强电解质溶液在浓度比较低时(一般 $c$ 小于 $0.001\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$),摩尔电导率与 $\sqrt{c}$ 成线性关系,其无限稀释的摩尔电导率可用外推法或科尔劳乌施经验式计算。对于弱电解质,由于其摩尔电导率在浓度较低时随着浓度的下降而增加得很快,不成线性关系,所以弱电解

质的无限稀释的摩尔电导率不能用外推法求得，而只能用离子独立移动定律进行计算。电导测定可用来计算弱电解质的电离度和电离常数，测定难溶盐的溶解度及进行电导滴定等。

**强电解质溶液理论**

强电解质溶于水后离解成正、负离子，由于离子间有相互作用，一些实验事实已无法用阿仑尼乌斯部分电离学说来解释。电解质溶液的依数性如渗透压、沸点上升和凝固点下降等都比同浓度的非电解质的数值大 $i$ 倍，$i$ 为范霍夫系数。电解质的活度的计算方法与非电解质相比也不同。因为在电解质溶液中，正、负离子总是同时存在的，目前尚没有严格的实验方法测定单个离子的活度系数和活度，所以提出了平均活度系数和平均活度的概念。平均活度系数可以用实验测定。因为平均活度系数的值不但与溶液的浓度有关，而且与离子的价数有关，所以路易斯提出了离子强度的概念。德拜-休克尔认为强电解质在稀溶液中完全电离，它与理想溶液的偏差主要是由离子之间的静电引力所引起的，于是提出了离子氛的概念，并引进了若干假定，从而导出了强电解质稀溶液中离子活度系数 $\gamma_i$ 和离子平均活度系数 $\gamma_\pm$ 的计算公式。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 无限稀释时，HCl、KCl 和 NaCl 三种溶液在相同温度、相同浓度、相同电位梯度下，三种溶液中 $Cl^-$ 的运动速度是否相同？三种溶液中 $Cl^-$ 的迁移数是否相同？
2. 在某电解质溶液中，若有 $i$ 种离子存在，则溶液的总电导应为 $G=\sum_i \frac{1}{R_i}$ 还是 $G=\frac{1}{\sum R_i}$？
3. 因为电导率 $\kappa=\frac{K_{cell}}{R}$，所以电导率 $\kappa$ 与电导池常数 $K_{cell}$ 成正比

关系，这种说法对吗？为什么？

**4.** 下列化合物中哪几种溶液的无限稀释摩尔电导率可以用 $\Lambda_m$ 对 $\sqrt{c}$ 作图外推至 $c\to 0$ 求得？

(*a*) HAc　　(*b*) NaCl　　(*c*) $CuSO_4$　　(*d*) $NH_3 \cdot H_2O$

**5.** 影响难溶盐溶解度主要有哪些因素？将 $BaSO_4$ 溶于下列溶液中，请按溶解度次序由小到大排列出来。

(*a*) $0.1 mol \cdot dm^{-3} NaCl$　　(*b*) $0.1 mol \cdot dm^{-3} Na_2SO_4$

(*c*) $H_2O$　　(*d*) $0.1 mol \cdot dm^{-3} Cu(NO_3)_2$

**6.** 设某浓度时 $CuSO_4$ 的摩尔电导率为 $1.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，若在该溶液中加入 $1m^3$ 的纯水，这时 $CuSO_4$ 的摩尔电导率将

(*a*) 降低　　(*b*) 增高　　(*c*) 不变　　(*d*) 无法确定

**7.** 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01 mol \cdot kg^{-1} (\Lambda_{m,1})$ 和 $0.10 mol \cdot kg^{-1} (\Lambda_{m,2})$ 的两个电解质溶液，其电阻分别为 1000Ω 和 500Ω，则它们的摩尔电导率之比（$\Lambda_{m,1} : \Lambda_{m,2}$）为

(*a*) 1:5　　(*b*) 5:1　　(*c*) 10:5　　(*d*) 5:10

**8.** $CaCl_2$ 的摩尔电导率与其离子的摩尔电导率的关系是

(*a*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \lambda_m^\infty(Cl^-)$

(*b*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \frac{1}{2}\lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \lambda_m^\infty(Cl^-)$

(*c*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + 2\lambda_m^\infty(Cl^-)$

(*d*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = 2[\lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \lambda_m^\infty(Cl^-)]$

**9.** 下列电解质溶液中，离子平均活度系数最小的是（设浓度都为 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$）

(*a*) $ZnSO_4$　　(*b*) $CaCl_2$　　(*c*) KCl　　(*d*) $LaCl_3$

**10.** 质量摩尔浓度为 $m$ 的 $K_3PO_4$ 溶液，平均活度系数为 $\gamma_\pm$，则 $K_3PO_4$ 的活度 $a$ 为

(*a*) $4\gamma_\pm^4 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^4$　　(*b*) $\gamma_\pm^4 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)$

(c) $4\gamma_{\pm}\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)$　　　　(d) $27\gamma_{\pm}^{4}\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^{4}$

**思考题选解**

1- $Cl^-$ 的速度都相同，但迁移数都不同，因三个阳离子的迁移数不同。

2- $G=\sum_i \frac{1}{R_i}$。

3- $\kappa$ 与 $R$ 有关，而与 $K_{cell}$ 无关。

4- (b)，(c) 可以，因为是强电解质。

5- (b) < (c) < (a) < (d)。

6- (b)$\Lambda_m$ 随 $c$ 的下降而升高。

7- (b)$\Lambda_{m,1}=\frac{\kappa_1}{c_1}=\frac{GK_{cell}}{c_1}=\frac{K_{cell}}{R_1c_1}$。

同理 $\Lambda_{m,2}=\frac{K_{cell}}{R_2c_2}$，$\frac{\Lambda_{m,1}}{\Lambda_{m,2}}=\frac{R_2c_2}{R_1c_1}=\frac{5}{1}$。

8- (c)。

9- (a)。

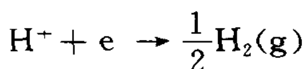
10- (d)。

**例题**

**例 1**　用金属铂作电极在希托夫管中电解 HCl 溶液。阴极区一定量的溶液中在通电前后含 $Cl^-$ 的质量分别为 0.177g 和 0.163g。在串联的银库仑计中有 0.2508g 银析出，试求 $H^+$ 和 $Cl^-$ 的迁移数。

**解**　用希托夫法求离子的迁移数，首先要了解电极上所发生的反应及极区溶液中离子迁移的情况。现在已知阴极区的浓度分析数据，所以只要弄清在阴极上发生的反应及阴极区离子迁移的情况，就可以求出迁移数。至于先计算哪个离子的迁移数都可以，其结果是一样的。

如果先计算 $t_{H^+}$，在阴极上发生的反应是



$$H^{+} + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$

所以在阴极区由于发生电解，$H^{+}$ 的浓度是下降的，另外由于通电时离子的定向迁移，$H^{+}$ 是迁入阴极区的，所以通电前后 $H^{+}$ 物质的量变化为

$$n_{后} = n_{前} - n_{电} + n_{迁}$$

$$n_{前} = \frac{0.177\text{g}}{35.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.986 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{后} = \frac{0.163\text{g}}{35.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.592 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{电} = \frac{0.2508\text{g}}{108\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.322 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{迁} = n_{后} - n_{前} + n_{电} = 1.928 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$t_{H^+} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{1.928 \times 10^{-3}\text{mol}}{2.322 \times 10^{-3}\text{mol}} = 0.83$$

$$t_{Cl^-} = 1 - t_{H^+} = 0.17$$

如果先计算 $Cl^{-}$ 的迁移数，因为 $Cl^{-}$ 在阴极上不发生反应，而 $Cl^{-}$ 是迁出阴极区的，所以在阴极区 $Cl^{-}$ 的变化量为

$$n_{后} = n_{前} - n_{迁}$$

$$n_{迁} = n_{前} - n_{后} = 0.394 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$t_{Cl^-} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{0.394 \times 10^{-3}\text{mol}}{2.322 \times 10^{-3}\text{mol}} = 0.17$$

$$t_{H^+} = 1 - 0.17 = 0.83$$

显然两种计算方法所得结果是一样的。

**例 2** 在用界面移动法测迁移数的装置中装有浓度为 $0.01065\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液，后面用一定浓度的 LiCl 溶液跟随。用 11.54mA 电流通电 22min，HCl 界面移动了 15cm。求 $H^{+}$ 的迁移数？已知迁移管的内径为 1cm。

**解** 与希托夫法测迁移数不同，在界面移动法中电解质溶液的浓度并未改变，而是根据界面移动的距离来计算迁移数。$H^{+}$ 迁

移的物质的量为 $t_{H^+} \cdot \frac{Q}{F}$，相当于溶液的体积为

$$t_{H^+} \cdot \frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{c}$$

这就等于界面扫过的体积 $V$，即 $\pi r^2 l$

$$V = t_{H^+} \cdot \frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{c} = \pi r^2 l$$

$$t_{H^+} = \frac{Fc\pi r^2 l}{Q}$$

$$= \frac{(96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (10.65\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})}{11.54 \times 10^{-3}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}} \times \frac{3.142 \times (0.005\text{m})^2 \times 0.15\text{m}}{(22 \times 60)\text{s}}$$

$$= 0.795$$

**例 3** 有一电导池，其电极的有效面积为 2cm²，电极之间的有效距离为 10cm，在池中充以 1 — 1 价型的盐 MX 的溶液，浓度为 $0.03\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$，用电位差为 3V，强度为 0.003A 的电流通电。已知 $M^+$ 的迁移数为 0.4，试求：

(1) MX 的摩尔电导率。

(2) $M^+$ 和 $X^-$ 单个离子的摩尔电导率。

(3) 在这种实验条件下 $M^+$ 离子的移动速率。

**解** (1) $\Lambda_m(\text{MX}) = \frac{\kappa}{c} = \frac{I}{E} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{c}$

$$= \frac{0.003\text{A}}{3\text{V}} \times \frac{10 \times 10^{-2}\text{m}}{2 \times 10^{-4}\text{m}^2} \times \frac{1}{0.03 \times 10^3\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 1.67 \times 10^{-2}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}。$$

(2) $\lambda_m(M^+) = t_{M^+} \cdot \Lambda_m(\text{MX})$

$$= 0.4 \times 1.67 \times 10^{-2}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.68 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\lambda_m(X^-) = t_{X^-} \cdot \Lambda_m(\text{MX})$

$$= 0.6 \times 1.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 1.00 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}。$$

(3) $r_+ = U_+ \dfrac{dE}{dl} = \dfrac{\lambda_m(M^+)}{F} \cdot \dfrac{E}{l}$

$$= \frac{6.68 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{96500C \cdot mol^{-1}} \times \frac{3V}{0.1m}$$

$$= 2.07 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$$

**例 4**　已知浓度为 $0.001mol \cdot dm^{-3}$ 的 $Na_2SO_4$ 溶液的电导率为 $2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$，当该溶液饱和了 $CaSO_4$ 以后，电导率上升为 $0.07\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$。又知道 $Na^+$ 和 $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ 的摩尔电导率分别为 $5.0 \times 10^{-3}$ 和 $6.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，求 $CaSO_4$ 的活度积？（设活度系数为 1）

**解**　$\kappa(CaSO_4) = (0.07 - 0.026)\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

$$= 0.044\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m(Na_2SO_4) = \frac{\kappa}{c} = \frac{2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{0.001 \times 10^3 mol \cdot m^{-3}}$$

$$= 0.026\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda_m(SO_4^{2-}) = \Lambda_m(Na_2SO_4) - 2\lambda_m(Na^+)$$

$$= (0.026 - 2 \times 5.0 \times 10^{-3})\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 0.016\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m(CaSO_4) = \lambda_m(SO_4^{2-}) + \lambda_m(Ca^{2+})$$

$$= (0.016 + 2 \times 6.0 \times 10^{-3})\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 0.028\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$c(CaSO_4) = \frac{\kappa(CaSO_4)}{\Lambda_m(CaSO_4)}$$

$$= \frac{0.044\Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{0.028\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.571 mol \cdot m^{-3}$$

$$K_{ap} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$$

$$= \frac{1.571\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{(1.571 + 1.0)\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 4.04 \times 10^{-6}$$

**例 5** 298K 时将电导率为 $0.141\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 KCl 溶液装入电导池，测得电阻为 $525\Omega$，在该电导池中若装入 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液，测出电阻为 $2030\Omega$，计算此 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的电离度及电离平衡常数？

**解** 查表求 $\Lambda_m^\infty(NH_3 \cdot H_2O)$

$$\Lambda_m^\infty(NH_3 \cdot H_2O) = \lambda_m^\infty(NH_4^+) + \lambda_m^\infty(OH^-)$$

$$= (73.4 + 198.0) \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.714 \times 10^{-2}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{\text{cell}} = \kappa R = 0.141\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 525\Omega$$

$$= 74.03\text{m}^{-1}$$

$$\kappa(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{74.03\text{m}^{-1}}{2030\Omega}$$

$$= 0.03647\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa(NH_3 \cdot H_2O)}{c(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{0.03647\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}{0.1 \times 10^3\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 3.647 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{3.647 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{2.714 \times 10^{-2}\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 0.01344$$

$$K = \frac{(c/c^\ominus)\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0.1 \times (0.01344)^2}{1 - 0.01344}$$

$$= 1.83 \times 10^{-5}$$

**例 6** 已知 298K 时 AgCl 的活度积为 $1.7 \times 10^{-10}$，试计算 AgCl 在下述溶液中的溶解度：

(1) 在纯水中。

(2) 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中。

(3) 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中。

**解** $K_{ap} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2 = \gamma_\pm^2 K_{sp}$

在一定温度下，活度积 $K_{ap}$ 是常数，而溶度积 $K_{sp}$ 随活度系数的增加反而下降。

(1) AgCl 在纯水中溶解度很小，平均活度系数 $\gamma_\pm$ 近似为 1，所以 $K_{ap} \approx K_{sp}$。

$$\frac{m}{m^\ominus} = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.304 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned}溶解度 &= m \times M(\text{AgCl}) \\ &= 1.304 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 143.4 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.87 \times 10^{-6}。\end{aligned}$$

(2) 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中，离子强度 $I$ 近似等于 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$，用德拜 - 休克尔公式求 $\gamma_\pm$。

$$\lg\gamma_\pm = -A \times 1 \times 1 \times \sqrt{I} = -0.0509$$

$$\gamma_\pm = 0.8894$$

$$K_{sp} = \frac{K_{ap}}{\gamma_\pm^2} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{(0.8894)^2} = 2.149 \times 10^{-10}$$

$$\frac{m(\text{Ag}^+)}{m^\ominus} = \frac{K_{sp}}{m(\text{Cl}^-)/m^\ominus} = \frac{2.149 \times 10^{-10}}{0.01}$$

$$m(\text{Ag}^+) = 2.149 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{AgCl 溶解度} &= 2.149 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 143.4 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.08 \times 10^{-9}\end{aligned}$$

可见在 NaCl 溶液中，由于同离子效应，AgCl 的溶解度比在纯水中要小得多。

(3) 在 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中，$I$ 近似为 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$，同(2)，$\gamma_\pm = 0.8894$

$$\frac{m}{m^\ominus} = \sqrt{K_{sp}} = \frac{\sqrt{K_{ap}}}{\gamma_\pm}$$

$$= \frac{\sqrt{1.7 \times 10^{-10}}}{0.8894} = 1.466 \times 10^{-5}$$

$$溶解度 = 1.466 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 143.4 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.10 \times 10^{-6}$$

在 $NaNO_3$ 溶液中，AgCl 的溶解度比在纯水中还略大，可见离子强度增大，$\gamma_{\pm}$ 变小，溶解度反而增加，这就是所谓的盐效应。

**例 7** 在 298K 时，AgCl 饱和水溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$，这时纯水的电导率为 $1.60 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$。已知在该温度下 $Ag^+$ 和 $Cl^-$ 的无限稀释摩尔电导率分别为 $61.92 \times 10^{-4}$ 和 $76.34 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，试求 AgCl 在该温度下饱和溶液的浓度？

**解** 溶液的电导率是已溶解的溶质的电导率和纯水的电导率之和。纯水的电导率与一定浓度强电解质的电导率相比很小，一般可忽略不计，因难溶盐的溶解度很小，则纯水对溶液电导率的贡献就不能忽略。

$$\begin{aligned}\kappa(\text{AgCl}) &= \kappa(溶液) - \kappa(H_2O) \\ &= (3.41 - 1.60) \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^{-1} \\ &= 1.81 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}\end{aligned}$$

由于溶液很稀，作如下近似

$$\begin{aligned}\Lambda_m(\text{AgCl}) &\approx \Lambda_m^{\infty}(\text{AgCl}) \\ &= \lambda_m^{\infty}(Ag^+) + \lambda_m^{\infty}(Cl^-) \\ &= (61.92 + 76.34) \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ &= 138.26 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c(\text{AgCl}) &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_m(\text{AgCl})} \\ &= \frac{1.81 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{138.26 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} \\ &= 1.309 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

**例 8** 试写出 NaCl、$CuSO_4$、$CuCl_2$ 和 $Al_2(SO_4)_3$ 的平均活度系数与各离子活度系数的关系；离子平均质量摩尔浓度和电解质浓度的关系；并用电解质溶液的质量摩尔浓度和平均活度系数表示它们的离子平均活度和电解质 B 的活度。

**解** (1) $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ $(\nu_+ = 1, \nu_- = 1, \nu = 2)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$m_\pm = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (m \cdot m)^{\frac{1}{2}} = m$$

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \gamma_\pm \cdot \frac{m_\pm}{m^\ominus} = \gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}$$

$$a(NaCl) = a_\pm^\nu = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

同理

(2) $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$ $(\nu_+ = 1, \nu_- = 1, \nu = 2)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$m_\pm = m$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}$$

$$a(CuSO_4) = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

(3) $CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$ $(\nu_+ = 1, \nu_- = 2, \nu = 3)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{\frac{1}{3}}$$

$$m_\pm = (m_+ \cdot m_-^2)^{\frac{1}{3}} = [m \cdot (2m)^2]^{\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{4}\, m$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \cdot \frac{m_\pm}{m^\ominus} = \sqrt[3]{4}\, \gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}$$

$$a(CuCl_2) = a_\pm^\nu = 4\gamma_\pm^3 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^3$$

(4) $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ $(\nu_+ = 2, \nu_- = 3, \nu = 5)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^2 \cdot \gamma_-^3)^{\frac{1}{5}}$$

$$m_\pm = (m_+^2 \cdot m_-^3)^{\frac{1}{5}} = [(2m)^2 \cdot (3m)^3]^{\frac{1}{5}} = \sqrt[5]{108}\, m$$

$$a_{\pm}=\gamma_{\pm}\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}=\sqrt[5]{108}\gamma_{\pm}\frac{m}{m^{\ominus}}$$

$$a(Al_2(SO_4)_3)=a_{\pm}^5=108\gamma_{\pm}^5\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^5$$

## 三　习题解答

**1.** 用电流强度为 5A 的直流电来电解稀 $H_2SO_4$ 溶液，在 300K、$p^{\ominus}$ 压力下如欲获得氧气和氢气各 $1dm^3$，需分别通电多少时间？已知在该温度下水的蒸气压力为 3565Pa。

**解**　放出气体的压力为

$$p=(101325-3565)Pa=97760Pa$$

在 $1dm^3$ 中含气体的物质的量为

$$n=\frac{pV}{RT}=\frac{(97760Pa)(1\times10^{-3}m^3)}{(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})(300K)}$$
$$=0.03919mol$$

放出 1mol $O_2(g)$ 需 4mol 电子的电量，放出 1mol $H_2(g)$ 需 2mol 电子的电量，获得 $1dm^3$ 的氧气或氢气分别需时

$$t=\frac{n\times4F}{I}$$
$$=\frac{(0.03919mol)\times4\times(96500C\cdot mol^{-1})}{5C\cdot s^{-1}}$$
$$=3026s$$

$$t=\frac{n\times2F}{I}$$
$$=\frac{(0.03919mol)\times2\times(96500C\cdot mol^{-1})}{5C\cdot s^{-1}}$$
$$=1513s$$

**2.** 当 $CuSO_4$ 溶液中通过 1930C 电量后，在阴极上有 0.009mol 的 Cu 沉积出来，试求在阴极上还析出 $H_2(g)$ 的物质的量。

**解**　析出 1mol Cu 或 1mol $H_2(g)$，都需通过 2mol 电子的电量，所以在阴极上析出 Cu 和 $H_2(g)$ 的总物质的量为

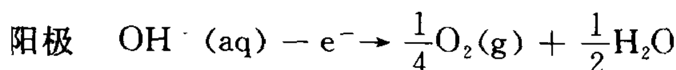
$$n_{总} = \frac{1930\text{C}}{2 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01\text{mol}$$

故 $n(H_2) = n_{总} - n(Cu)$

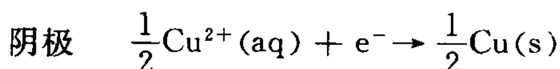
$$= (0.01 - 0.009)\text{mol} = 0.001\text{mol}$$

3. 用 Pt 为电极，通电于稀 $CuSO_4$ 溶液，阴极部、中部和阳极部溶液的颜色在通电过程中有何变化？若都改用 Cu 电极，三部溶液颜色变化又将如何？

**解** 以 Pt 为电极时的电极反应为



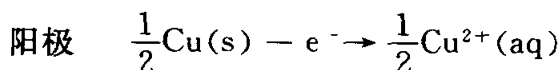
阳极 $OH^-(aq) - e^- \rightarrow \frac{1}{4}O_2(g) + \frac{1}{2}H_2O$



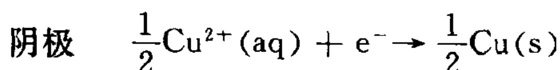
阴极 $\frac{1}{2}Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cu(s)$

阴极部由于 $Cu^{2+}$ 还原后，颜色变淡，阳极部的 $Cu^{2+}$ 向阴极部迁移，颜色也变淡，中部的颜色在通电时间不太长时基本不变。

以 Cu(s) 为电极时的电极反应为



阳极 $\frac{1}{2}Cu(s) - e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cu^{2+}(aq)$

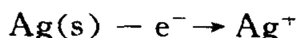


阴极 $\frac{1}{2}Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cu(s)$

所以阳极部颜色变深，阴极部变淡，中部基本不变。

4. 用银作电极来电解 $AgNO_3$ 水溶液，通电一定时间后阴极上有 0.078g 的 Ag(s) 析出。经分析知道阳极部含有 $AgNO_3$ 0.236g，水 23.14g。已知原来所用溶液的浓度为每克水中溶有 $AgNO_3$ 0.00739g，试求 $Ag^+$ 和 $NO_3^-$ 的迁移数。

**解** 阳极反应为



$$Ag(s) - e^- \rightarrow Ag^+$$

在电解时，阳极部的 $Ag^+$ 向阴极迁移，已知 $AgNO_3$ 的摩尔质量为 $169.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$，所以 $Ag^+$ 的物质的量在阳极部的变化为：

$$n_{前} = \frac{0.00739\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \times 23.14\text{g}}{169.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.007 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{后} = \frac{0.236\text{g}}{169.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-3}\text{mol}$$

通入的电的物质的量为

$$n_{电} = \frac{0.078\text{g}}{107.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.229 \times 10^{-4}\text{mol}$$

$Ag^+$ 迁移的物质的量为

$$n_{迁} = n_{前} - n_{后} + n_{电}$$

$$= (1.007 - 1.389 + 0.7229) \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$= 3.409 \times 10^{-4}\text{mol}$$

$$t(Ag^+) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.409 \times 10^{-4}\text{mol}}{7.229 \times 10^{-4}\text{mol}} = 0.47$$

$$t(NO_3^-) = 1 - 0.47 = 0.53$$

**5.** 在 298K 时用 Ag + AgCl 为电极，电解 KCl 的水溶液，通电前溶液中 KCl 的质量分数为 $w(\text{KCl}) = 1.4941 \times 10^{-3}$，通电后在质量为 120.99g 的阴极部溶液中 $w(\text{KCl}) = 1.9404 \times 10^{-3}$。串联在电路中的银库仑计有 160.24mg 的 Ag 沉积出来，求 $K^+$ 和 $Cl^-$ 的迁移数。

**解** $K^+$ 自阳极部迁入阴极部，但在电极上 $K^+$ 不发生反应。通电后在质量为 120.99g 的阴极部溶液中，KCl 的质量和 $H_2O$ 的质量分别为：

$$m(\text{KCl}) = 120.99\text{g} \times 1.9404 \times 10^{-3} = 0.2348\text{g}$$

$$m(H_2O) = (120.99 - 0.2348)\text{g} = 120.76\text{g}$$

通电前后在 120.76g 水中含 KCl 的物质的量分别为

$$n_{前} = \frac{1.4941 \times 10^{-3}\text{g}}{(1 - 1.4941 \times 10^{-3})\text{g}} \times 120.76\text{g} \times \frac{1}{74.6\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 2.422 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{后} = \frac{0.2348\text{g}}{74.6\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.147 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{迁} = n_{后} - n_{前}$$

$$= (3.147 - 2.422) \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$= 7.25 \times 10^{-4}\text{mol}$$

$$n_{电} = \frac{0.16024\text{g}}{107.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.485 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$t(\text{K}^+) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{7.25 \times 10^{-4}\text{mol}}{1.485 \times 10^{-3}\text{mol}} = 0.487$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - 0.487 = 0.513$$

**6.** 在 298K 时电解用 Pb(s) 作电极的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，该溶液的浓度为每 1000g 水中含有 $Pb(NO_3)_2$ 16.64g，当与电解池串联的银库仑计中有 0.1658g 银沉积后就停止通电。阳极部溶液质量为62.50g，经分析含有$Pb(NO_3)_2$ 1.151g，计算 $Pb^{2+}$ 的迁移数。

**解**　阳极反应为 $\text{Pb(s)} - 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$

阳极部水的质量为　62.50g − 1.151g = 61.349g

阳极部 $Pb^{2+}$ 物质的量在通电前后分别为

$$n_{前} = \frac{16.64\text{g}}{1000\text{g}} \times 61.349\text{g} \times \frac{1}{331.2\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 3.082 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$n_{后} = \frac{1.151\text{g}}{331.2\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.475 \times 10^{-3}\text{mol}$$

生成 1mol $Pb^{2+}$ 需通入 2mol 电子的电量，所以

$$n_{电} = \frac{0.1658\text{g}}{107.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} = 7.683 \times 10^{-4}\text{mol}$$

$Pb^{2+}$ 迁移的物质的量为

$$n_{迁} = n_{前} - n_{后} + n_{电}$$

$$= (3.082 - 3.475 + 0.768) \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$= 3.75 \times 10^{-4}\text{mol}$$

$$t(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.75 \times 10^{-4}\text{mol}}{7.683 \times 10^{-4}\text{mol}} = 0.488$$

**7.** 以银为电极通电于氰化银钾(KCN + AgCN)溶液时，银(Ag)在阴极上析出。每通过 1mol 电子的电量，阴极部失去 1.40mol 的 $Ag^+$ 和 0.80mol 的 $CN^-$，得到 0.60mol 的 $K^+$，试求：

(1) 氰化银钾配合物的化学式；

(2) 正、负离子的迁移数。

**解** (1) 设氰化银钾配合物的化学式为



$$[Ag_n(CN)_m]^{x-}$$

阴极部 $Ag^+$ 的减少有两种原因：(1) $Ag^+$ 在阴极上还原，(2) $[Ag_n(CN)_m]^{x-}$ 向阳极迁移。当通过 1mol 电子的电量时，有 1mol $Ag^+$ 在阴极还原，则有 0.4mol 的 $[Ag_n(CN)_m]^{x-}$ 迁向阳极，所以

$$\frac{m}{n}=\frac{0.8\text{mol}}{0.4\text{mol}}=\frac{2}{1}$$

故氰化银钾配离子的组成为 $[Ag(CN)_2]^-$

$$(2)\ t(K^+)=\frac{0.6\text{mol}}{1\text{mol}}=0.6$$

$$t([Ag(CN)_2]^-)=1-0.6=0.4$$

**8.** 在 298K 时，用铜电极电解铜氨溶液，已知溶液中每 1000g 水中含 $CuSO_4$ 15.96g，$NH_3$ 17.0g，当有 0.01mol 电子的电量通过以后，在 103.66g 阳极部溶液中含有 2.091g $CuSO_4$，1.571g $NH_3$，试求

(1) $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$ 中的 $x$ 值；

(2) 该配离子的迁移数。

**解** (1) 阳极上的反应为 $Cu(s)-2e^-\rightarrow Cu^{2+}$，阳极部 $Cu^{2+}$ 在通电前后物质的量的变化为

$$n_{前}=\frac{15.96\text{g}}{1000\text{g}}\times(103.66-2.091-1.571)\text{g}\times\frac{1}{159.6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$=0.01\text{mol}$$

$$n_{后}=\frac{2.091\text{g}}{159.6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0131\text{mol}$$

$$n_{电}=0.01\text{mol}\times\frac{1}{2}=0.005\text{mol}$$

$$n_{迁}(Cu^{2+}) = n_{前} - n_{后} + n_{电}$$
$$= (0.01 - 0.0131 + 0.005)\text{mol}$$
$$= 0.0019\text{mol}$$

通电前，在阳极部那么多水中含 $NH_3$ 的质量为

$$\frac{17.0\text{g}}{1000\text{g}} \times (103.66 - 2.091 - 1.571)\text{g} = 1.70\text{g}$$

$$n_{迁}(NH_3) = \frac{(1.70 - 1.571)\text{g}}{17.01\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.00758\text{mol}$$

$$\frac{n_{迁}(NH_3)}{n_{迁}(Cu^{2+})} = \frac{0.00758\text{mol}}{0.0019\text{mol}} = \frac{4}{1}$$

所以 $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$ 中的 $x$ 值为 4。

$$(2)\ t([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{0.0019\text{mol}}{0.005\text{mol}} = 0.38$$

**9.** 在 298K 时，毛细管中注入浓度为 $33.27 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $GdCl_3$ 水溶液，再在其上小心地注入浓度为 $7.3 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 LiCl 水溶液，使其间有明显的分界面，然后通过 5.594mA 的电流，历时 3976s 后，界面向下移动的距离相当于 $1.002 \times 10^{-3}\text{dm}^3$ 溶液在管中所占的长度，求 $Gd^{3+}$ 的迁移数。

**解** $$t(Gd^{3+}) = \frac{n(Gd^{3+}\text{迁移的物质的量}) \times 3}{n(\text{通电的总物质的量})}$$

$$= \frac{(1.002 \times 10^{-3}\text{dm}^3)(33.27 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times 3}{(5.594 \times 10^{-3}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})(3976\text{s}) \div 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$
$$= 0.434$$

**10.** 在用界面移动法测定 $H^+$ 的电迁移率（淌度）时，在历时 750s 后，界面移动了 4.0cm，迁移管两极之间的距离为 9.6cm，电位差为 16.0V，设电场是均匀的，试求 $H^+$ 的电迁移率。

**解** $H^+$ 的移动速率 $r_{H^+}$ 与电迁移率 $U_{H^+}$ 之间的关系为

$$r_{H^+} = U_{H^+}\frac{dE}{dl} = U_{H^+} \times \frac{E}{l}$$

$$U_{H^+} = r_{H^+} \times \frac{l}{E} = \frac{4.0 \times 10^{-2}\text{m}}{750\text{s}} \times \frac{9.6 \times 10^{-2}\text{m}}{16.0\text{V}}$$

$$= 3.2 \times 10^{-7} \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{V}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

**11.** 某电导池内装有两个直径为 $4.0 \times 10^{-2}$m 并相互平行的圆形银电极，电极之间的距离为 0.12m。若在电导池内盛满浓度为 0.1mol·dm$^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液，施以 20V 电压，则所得电流强度为 0.1976A。试计算电导池常数、溶液的电导、电导率和 $AgNO_3$ 的摩尔电导率。

**解**

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \frac{0.12\mathrm{m}}{3.14 \times (2.0 \times 10^{-2}\mathrm{m})^2} = 95.54\mathrm{m}^{-1}$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{0.1976\mathrm{A}}{20\mathrm{V}} = 9.88 \times 10^{-3}\Omega^{-1}$$

$$\kappa = G \cdot K_{\text{cell}} = 9.88 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \times 95.54\mathrm{m}^{-1}$$

$$= 0.944\Omega^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-1}$$

$$\Lambda_{\mathrm{m}} = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.944\Omega^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-1}}{100\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3}}$$

$$= 9.44 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

**12.** 273.15K 时在(1)、(2) 两个电导池中分别盛以不同液体并测其电阻。当在(1) 中盛 Hg(l) 时，测得电阻为 0.99895Ω(1Ω 是 273.15K 时，截面积为 1mm$^2$、长为 1062.936mm 的汞柱的电阻)；当(1) 和(2) 中均盛以浓度约为 3mol·dm$^{-3}$ 的 $H_2SO_3$ 溶液时，测得(2) 的电阻为(1) 的 0.107811 倍；若在(2) 中盛以浓度为 1.0mol·dm$^{-3}$ 的 KCl 的溶液时，测得电阻为 17565Ω。试求：

(甲) 电导池(1) 的电导池常数。

(乙) 在 273.15K 时，该 KCl 溶液的电导率。

以上实验是测定不同浓度 KCl 溶液的电导率的标准方法。

**解** (甲) 汞的电阻率

$$\rho = R\frac{A}{l} = (1\Omega) \times \frac{1 \times 10^{-6}\mathrm{m}^2}{1063 \times 10^{-3}\mathrm{m}}$$

$$= 9.407 \times 10^{-7}\Omega \cdot \mathrm{m}$$

电导池(1) 的电导池常数 $K_{\text{cell}}(1)$ 为

$$K_{Cell}(1) = \left(\frac{l}{A}\right)_1 = \frac{R}{\rho} = \frac{0.99895\Omega}{9.407 \times 10^{-7}\Omega \cdot m}$$

$$= 1.062 \times 10^5 m^{-1}$$

（乙）两个电导池常数有如下的关系

$$\frac{K_{cell}(1)}{K_{cell}(2)} = \frac{R_1}{R_2}$$

所以

$$K_{Cell}(2) = K_{Cell}(1) \times \frac{R_2}{R_1}$$

$$= (1.062 \times 10^6 m^{-1}) \times 0.107811$$

$$= 1.145 \times 10^5 m^{-1}$$

$$\kappa = GK_{Cell}(2)$$

$$= \frac{1}{17565\Omega} \times 1.145 \times 10^5 m^{-1}$$

$$= 6.519\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$$

**13.** 291K 时，已知 KCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_m^{\infty}$ 分别为 $129.65 \times 10^{-4}$ 和 $108.60 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，$K^+$ 和 $Na^+$ 的迁移数分别为 0.496 和 0.397，试求在 291K 和无限稀释时

(1) KCl 溶液中 $K^+$ 和 $Cl^-$ 的摩尔电导率。

(2) NaCl 溶液中 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 的摩尔电导率。

**解** (1) $\lambda_{K^+}^{\infty} = \Lambda_m^{\infty}(KCl) \times t_{K^+}$

$$= (129.65 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}) \times 0.496$$

$$= 6.43 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-}^{\infty} = \Lambda_m^{\infty}(KCl) - \lambda_{K^+}^{\infty}$$

$$= (12.965 - 6.43) \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 6.535 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}。$$

(2) $\lambda_{Na^+}^{\infty} = \Lambda_m^{\infty}(NaCl) \times t_{Na^+}$

$$= (108.60 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}) \times 0.397$$

$$= 4.311 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\lambda_{Cl^-}^{\infty} = \Lambda_m^{\infty}(NaCl) - \lambda_{Na^+}^{\infty}$$

$= (10.86 - 4.311) \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 6.549 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

**14.** 298K 时在某电导池中盛以浓度为 $0.01 mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 水溶液，测得电阻 R 为 484.0Ω。当盛以不同浓度 $c$ 的 NaCl 水溶液时测得数据如下：

| $c/(mol \cdot dm^{-3})$ | 0.0005 | 0.0010 | 0.0020 | 0.0050 |
|---|---|---|---|---|
| $R/\Omega$ | 10910 | 5494 | 2772 | 1128.9 |

已知 298K 时 $0.01 mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 水溶液的电导率为 $0.1412 S \cdot m^{-1}$，试求

(1) NaCl 水溶液在不同浓度时的摩尔电导率 $\Lambda_m$。

(2) 以 $\Lambda_m$ 对 $\sqrt{c}$ 作图，求 NaCl 的 $\Lambda_m^\infty$。

**解** (1) 首先从已知条件计算出电导池常数。

$K_{cell} = \kappa R - (0.1412 S \cdot m^{-1}) \times (484.0 \Omega)$

$= 68.34 m^{-1}$

然后从 $K_{cell}$ 及所测得的电阻值计算不同浓度时的电导率数值，再从电导率及浓度计算相应的摩尔电导率，计算公式和所得结果如下：

$$\kappa = \frac{K_{cell}}{R}; \qquad \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}。$$

| $c/(mol \cdot dm^{-3})$ | 0.0005 | 0.0010 | 0.0020 | 0.0050 |
|---|---|---|---|---|
| $\kappa/(S \cdot m^{-1})$ | 0.006264 | 0.01244 | 0.02465 | 0.06054 |
| $\Lambda_m/(S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$ | 0.01253 | 0.01244 | 0.01233 | 0.01211 |

以 $\Lambda_m$ 对 $\sqrt{c}$ 作图得一直线(图略)，把直线外推到 $c \to 0$ 时，得截距 $0.01270 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。根据公式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

所以截距就是 $\Lambda_m^\infty$ 的值。

**15.** 298K 时测得 $SrSO_4$ 饱和水溶液的电导率为 $1.482 \times 10^{-2}S \cdot m^{-1}$，该温度时水的电导率为 $1.5 \times 10^{-4}S \cdot m^{-1}$。试计算在该条件下 $SrSO_4$ 在水中的溶解度。

**解** $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SrSO_4\right) = \lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}Sr^{2+}\right) + \lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)$

$= (5.946 + 7.98) \times 10^{-3}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 1.393 \times 10^{-2}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\Lambda_m^\infty(SrSO_4) = 2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SrSO_4\right)$

$= 2 \times 1.393 \times 10^{-2}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 2.786 \times 10^{-2}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\kappa(SrSO_4) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)$

$= (1.482 \times 10^{-2} - 1.5 \times 10^{-4})S \cdot m^{-1}$

$= 1.467 \times 10^{-2}S \cdot m^{-1}$

$c(SrSO_4) = \dfrac{\kappa(SrSO_4)}{\Lambda_m^\infty(SrSO_4)} = \dfrac{1.467 \times 10^{-2}S \cdot m^{-1}}{2.786 \times 10^{-2}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$

$= 0.5266mol \cdot m^{-3}$

$= 5.266 \times 10^{-4}mol \cdot dm^{-3}$

由于溶液浓度很稀，溶液的密度与溶剂的密度近似相等，所以 $SrSO_4$ 的溶解度为

$S = m(SrSO_4) \times M(SrSO_4)$

$= 5.266 \times 10^{-4}mol \cdot kg^{-1} \times 183.7 \times 10^{-3}kg \cdot mol^{-1}$

$= 9.67 \times 10^{-5}$

**16.** 291K 时，纯水的电导率为 $3.8 \times 10^{-6}S \cdot m^{-1}$。当 $H_2O$ 离解成 $H^+$ 和 $OH^-$ 并达到平衡，求该温度下，$H_2O$ 的摩尔电导率、离解度和 $H^+$ 的浓度。已知这时水的密度为 $998.6kg \cdot m^{-3}$。

**解** $\Lambda_m^\infty(H_2O) = \lambda_m^\infty(H^+) + \lambda_m^\infty(OH^-)$

$$= (3.498 + 1.98) \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.478 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa}{c} = \frac{3.8 \times 10^{-6}\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{\dfrac{998.6\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}{18.02 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 6.86 \times 10^{-11}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{6.86 \times 10^{-11}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{5.478 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 1.252 \times 10^{-9}$$

$$c_{\text{H}^+} = \frac{\kappa}{\Lambda_m^\infty} = \frac{3.8 \times 10^{-6}\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{5.478 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 6.94 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 6.94 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**17.** 在 298K 时，浓度为 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $CH_3COOH$ 溶液在某电导池中测得电阻为 2220Ω，已知该电导池常数为 $36.7\text{m}^{-1}$。试求在该条件下 $CH_3COOH$ 的电离度和电离平衡常数。

**解** $$\Lambda_m(\text{HAc}) = \frac{\kappa}{c} = \frac{1}{c} \times \frac{K_{cell}}{R}$$

$$= \frac{1}{0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{36.7\text{m}^{-1}}{2220\Omega}$$

$$= 1.65 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-)$$

$$= (349.82 + 40.9) \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 3.907 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{1.65 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{3.907 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 0.0422$$

$$K^\ominus = \frac{\dfrac{c}{c^\ominus}\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0.01 \times (0.0422)^2}{1 - 0.0422}$$

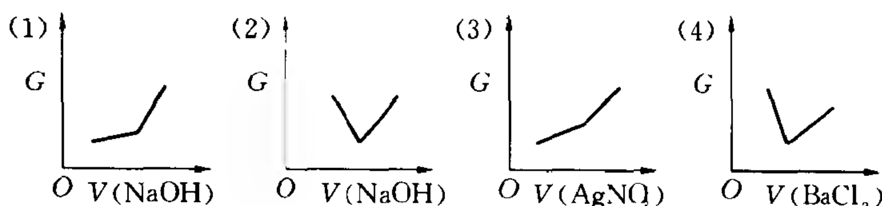
$$= 1.86 \times 10^{-5}$$

**18.** 画出下列电导滴定的示意图

(1) 用 NaOH 滴定 $C_6H_5OH$；(2) 用 NaOH 滴定 HCl；

(3) 用 $AgNO_3$ 滴定 $K_2CrO_4$；(4) 用 $BaCl_2$ 滴定 $Tl_2SO_4$。

**解**　以电导 $G$ 或电导率为纵座标，所用滴定液的体积为横座标，所作示意图如下：




画这类示意图的思路是：如(1)题中 $C_6H_5OH$ 的电导很小，所以起点很低；随着 NaOH 的加入，溶液中增加了 $C_6H_5O^-$ 和 $Na^+$，所以电导随着增加；超过终点后，由于 $OH^-$、$Na^+$ 过量，所以电导很快增加，曲线转折点即为滴定终点。

**19.** 298K 时在某一电导池中充以 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液（已知其电导率为 $0.14114\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$），测得其电阻为 $525\Omega$。若在该电导池内充以 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液时，测得电阻为 $2030\Omega$，已知此时水的电导率为 $2\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$，试求

(1) 该 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的电离度。

(2) 若该电导池内充以纯水，电阻为多少？

**解**　(1) $K_{cell}=\kappa R=(0.14114\text{S}\cdot\text{m}^{-1})\times(525\Omega)$

$$=74.10\text{m}^{-1}$$

$$\kappa(NH_3\cdot H_2O)=\frac{K_{cell}}{R}=\frac{74.10\text{m}^{-1}}{2030\Omega}$$

$$=3.65\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)=\frac{\kappa}{c}=\frac{3.65\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}}{100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}$$

$$=3.65\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\lambda_m^\infty(NH_4^+)+\lambda_m^\infty(OH^-)$$

$$=(73.4\times10^{-4}+1.98\times10^{-2})$$

$$\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$= 2.714\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}=\frac{3.65\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{2.714\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$=1.345\times10^{-2}。$$

(2) $$R(H_2O)=\frac{K_{cell}}{\kappa(H_2O)}=\frac{74.10m^{-1}}{2\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}}$$

$$=3.705\times10^5\Omega$$

**20.** 已知 298K 时 NaCl、NaOH 和 $NH_4Cl$ 的 $\Lambda_m^\infty$ 分别为 $108.6\times10^{-4}$、$217.2\times10^{-4}$ 和 $129.8\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$；0.1 和 $0.01mol\cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3\cdot H_2O$ 的 $\Lambda_m$ 分别为 $3.09\times10^{-4}$ 和 $9.62\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。试根据上述数据求 $NH_3\cdot H_2O$ 的两种不同浓度溶液的离解度和离解常数。

**解** $$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\Lambda_m^\infty(NaOH)+\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)-\Lambda_m^\infty(NaCl)$$

$$=(217.2+129.8-108.6)\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=2.384\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\alpha(0.1mol\cdot dm^{-3})=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}=\frac{3.09\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{2.384\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$=0.01296$$

$$K^\ominus(0.1mol\cdot dm^{-3})=\frac{\frac{c}{c^\ominus}\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{0.1\times(0.01296)^2}{1-0.01296}$$

$$=1.702\times10^{-5}$$

$$\alpha(0.01mol\cdot dm^{-3})=\frac{9.62\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{2.384\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$=0.04035$$

$$K^\ominus(0.01mol\cdot dm^{-3})=\frac{0.01\times(0.04035)^2}{1-0.04035}$$

$$=1.696\times10^{-5}$$

**21.** 在 291K 时，设稀溶液中 $H^+$、$K^+$ 和 $Cl^-$ 的摩尔电导率分别为 $278 \times 10^{-4}$、$48 \times 10^{-4}$ 和 $49 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，试求在该温度下，在 $1 \times 10^3 V \cdot m^{-1}$ 的均匀电场中，每种离子的迁移速率分别为多少？

**解** $r_+ = U_+ \dfrac{dE}{dl} = \dfrac{\lambda_{m,+}}{F} \dfrac{dE}{dl}$

将已知数字代入，运用单位换算即可得到所求结果 $V \cdot \Omega^{-1} = A = C \cdot s^{-1}$

$$r(H^+) = \frac{278 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{96500 C \cdot mol^{-1}} \times (1 \times 10^3 V \cdot m^{-1})$$
$$= 2.88 \times 10^{-4} m \cdot s^{-1}$$

$$r(K^+) = \frac{48 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{96500 C \cdot mol^{-1}} \times (1 \times 10^3 V \cdot m^{-1})$$
$$= 4.97 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$$

$$r(Cl^-) = \frac{49 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{96500 C \cdot mol^{-1}} \times (1 \times 10^3 V \cdot m^{-1})$$
$$= 5.08 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$$

**22.** 分别计算下列各溶液的离子强度

(1) $0.025 mol \cdot kg^{-1}$ 的 NaCl 溶液；

(2) $0.025 mol \cdot kg^{-1}$ 的 $CuSO_4$ 溶液；

(3) $0.025 mol \cdot kg^{-1}$ 的 $LaCl_3$ 溶液；

(4) NaCl 和 $LaCl_3$ 的浓度都为 $0.025 mol \cdot kg^{-1}$ 的混合溶液。

**解** 根据公式 $I = \dfrac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$，代入计算即可。

$$(1)\ I = \frac{1}{2}(0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2) mol \cdot kg^{-1}$$
$$= 0.025 mol \cdot kg^{-1}$$

同理：

(2) $I = 0.1 mol \cdot kg^{-1}$

(3) $I = 0.15 mol \cdot kg^{-1}$

(4) $I = 0.175 mol \cdot kg^{-1}$

读者通过本题计算可总结一下不同类型的电解质 $I$ 与 $m$ 之间的关系。

**23.** 分别计算下列两种溶液的离子平均质量摩尔浓度、离子平均活度以及电解质的活度 $a_B$。

(1) $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $K_3Fe(CN)_6(\gamma_\pm=0.571)$；

(2) $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $CdCl_2(\gamma_\pm=0.219)$。

**解** (1) $m_\pm=(m_+^{\nu_+}\cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu}=(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}\cdot m$

$$=(3^3\times1^1)^{\frac{1}{4}}\times0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$=0.0228\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$a_\pm=\gamma_\pm\cdot\frac{m_\pm}{m^\ominus}=0.571\times\frac{0.0228\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$=0.0130$$

$$a_B=a_\pm^\nu=(0.0130)^4=2.86\times10^{-8}$$

同理

(2) $m_\pm=0.159\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$a_\pm=0.0348$

$a_B=4.21\times10^{-5}$

**24.** 有下列不同类型的电解质：(1) HCl，(2) $CdCl_2$，(3) $CdSO_4$，(4) $LaCl_3$ 和 (5) $Al_2(SO_4)_3$，设它们都是强电解质，当它们的溶液浓度都是 $0.25\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，试计算各种溶液的

(1) 离子强度 $I$；

(2) 离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$。

**解** 代入公式 $I=\frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$ 得

(1) $I=0.25\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；　(2) $I=0.75\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；

(3) $I=1.00\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；　(4) $I=1.50\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；

(5) $I=3.75\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

代入公式 $m_\pm=(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}m$ 得：

(1) $m_{\pm}=0.25\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；　　(2) $m_{\pm}=0.397\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；

(3) $m_{\pm}=0.25\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；　　(4) $m_{\pm}=0.570\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；

(5) $m_{\pm}=0.638\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

**25.** 试用德拜-休克尔公式计算 298K 时浓度为 $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液的平均活度系数值(实验值为 0.808)。

**解**　因负离子较大，故用德拜-休克尔校正公式进行计算

$$I=\frac{1}{2}(0.001\times 3\times 1^2+0.001\times 3^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$=0.006\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=\frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$$
$$=\frac{-0.5115\times 1\times 3\times\sqrt{0.006}}{1+\sqrt{0.006}}$$
$$=-0.1103$$

$$\gamma_{\pm}=0.776$$

**26.** 在 298K 时，某溶液含 $CaCl_2$ 的浓度为 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，含 $ZnSO_4$ 的浓度亦为 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。试用德拜-休克尔极限公式，求 $ZnSO_4$ 的离子平均活度系数。

**解**　在计算离子强度时要把所有的离子都考虑进去，即

$$I=\frac{1}{2}(2\times 0.002\times 1^2+0.002\times 2^2+0.002\times 2^2+0.002\times 2^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$=0.014\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

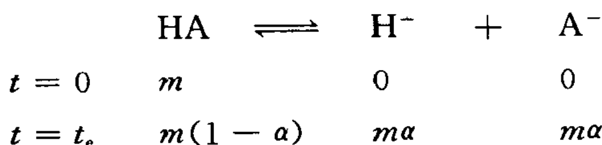
$$\lg\gamma_{\pm}=-A|z_+z_-|\sqrt{I}$$
$$=-0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times 2\times 2\times\sqrt{0.014\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$
$$=-0.2409$$

$$\gamma_{\pm}=0.574$$

**27.** 某一元酸 HA 在 298K、浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的离解度为

0.0810，应用德拜-休克尔公式计算离子平均活度系数及该一元酸的真正离解常数 $K_a$。

**解**　已知一元酸的浓度为 $m = 0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$



$$
\begin{array}{lllll}
 & HA & \rightleftharpoons & H^{+} \quad + & A^{-} \\
t=0 & m & & 0 & 0 \\
t=t_e & m(1-\alpha) & & m\alpha & m\alpha
\end{array}
$$

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{HA}} = \frac{\gamma_+ \dfrac{m_+}{m^\ominus}\cdot\gamma_- \dfrac{m_-}{m^\ominus}}{\gamma_{HA}\dfrac{m_{HA}}{m^\ominus}}$$

$$= \frac{\gamma_\pm^2\ (0.01\times\alpha)^2}{0.01\times(1-\alpha)}$$

$$I = \left[\frac{1}{2}(0.01\times 1^2 + 0.01\times 1^2)\times 0.0810\right]\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 8.1\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+ z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\ \sqrt{8.1\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$= -0.01449$$

$$\gamma_\pm = 0.9672$$

所以

$$K_a = \frac{(0.9672)^2\times(0.01\times 0.0810)^2}{0.01\times(1-0.0810)}$$

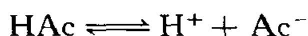
$$= 6.67\times 10^{-5}$$

**28.** 在 298K 时，醋酸 HAc 的电离平衡常数为 $1.8\times 10^{-5}$，试计算在下列不同情况下醋酸在浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的电离度。

(1) 设溶液是理想的，活度系数均为 1。

(2) 用德拜-休克尔极限公式计算出 $\gamma_\pm$ 的值，然后再计算电离度。设未离解的 HAc 的活度系数为 1。

**解**　(1) 设已离解的醋酸活度为 $x$，由于它的离解度很小，$x$ 与 1 相比可忽略不计



$$1-x \qquad x \qquad x$$

$$K_a = \frac{x^2}{1-x} \approx x^2 = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 4.243 \times 10^{-3}, [H^+] = 4.243 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{4.243 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{1.0 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 4.243 \times 10^{-3}。$$

(2) 当 $H^+$ 浓度为 $4.243 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,溶液中的离子强度为 $I = 4.243 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,根据德拜 - 休克尔公式

$$\lg\gamma_{\pm} = -A \, z_+ z_- \, |\sqrt{I} = -0.509 \sqrt{4.243 \times 10^{-3}}$$

$$= -3.316 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.926$$

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Ac^-}}{a_{HAc}} = \frac{\gamma_+ \frac{m}{m^\ominus} \cdot \gamma_- \frac{m}{m^\ominus}}{1.0}$$

$$= \gamma_{\pm}^2 \times \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$1.8 \times 10^{-5} = (0.926)^2 \times \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$\frac{m}{m^\ominus} = 4.58 \times 10^{-3}, 故 \ \alpha = 4.58 \times 10^{-3}$$

**29.** 用德拜 - 休克尔公式计算下列强电解质 AB、$AB_2$ 和 $AB_3$ 在浓度分别为 0.0001 和 $0.0005 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的离子平均活度系数。从本题计算可以看出浓度和离子所带电荷对 $\gamma_{\pm}$ 的影响。

**解** AB 型,离子强度 $I$ 与质量摩尔浓度相同,分别为 0.0001 和 $0.0005 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,代入德拜 - 休克尔公式

$$\lg\gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} = -0.509\sqrt{0.0001}$$

$$= -0.00509$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9883$$

同理 $\gamma_{\pm}\ (0.0005 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0.9741$

$AB_2$ 型电解质 $I = 3m$

$I(0.0001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.0003\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\gamma_{\pm}(0.0001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.9602$

$I(0.0005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.0015\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\gamma_{\pm}(0.0005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.9132$

$AB_3$ 型电解质 $I = 6m$

$I(0.0001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.0006\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\gamma_{\pm}(0.0001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.9175$

$I(0.0005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.0030\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\gamma_{\pm}(0.0005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0.8248$。

**30.** 计算 298K 时下列物质的溶液浓度分别为 100、500 和 1000 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 时(设 $m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \approx c/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$)的渗透压 $\Pi$。

(1) 理想的非电解质溶液。

(2) NaCl 溶液,已知范霍夫系数 $i$ 为 2,设 $\gamma_{\pm} = 1$。

(3) NaCl 溶液,范霍夫系数 $i = 2$,在三个浓度时实验测得的 $\gamma_{\pm}$ 分别为 0.778、0.681 和 0.657。从本题计算可了解渗透压与哪些因素有关。

**解** (1) 用公式 $\Pi = cRT$

$$\Pi_1 = c_1RT$$
$$= 100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3} \times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}$$
$$= 247.8\text{kPa}$$

同理 $\Pi_2 = 1238\text{kPa}$

$\Pi_3 = 2478\text{kPa}$。

(2) 范霍夫系数为 2,所有渗透压的值是(1) 中的 2 倍,即:

$\Pi_1 = 496\text{kPa}, \Pi_2 = 2476\text{kPa}, \Pi_3 = 4956\text{kPa}$。

(3) 这时粒子的实际浓度为 $i(\gamma_{\pm}^2 m^2)^{1/2} = i\gamma_{\pm} m$,代人渗透压公式得:

$\Pi_1 = 385\text{kPa}, \Pi_2 = 1687\text{kPa}, \Pi_3 = 3256\text{kPa}$。

***31.** 从手册中查出 298K 时 $AgBrO_3$ 的活度积($K_{ap} = a_+ \cdot a_-$)为 $5.77 \times 10^{-5}$。试根据德拜 - 休克尔极限公式求 $AgBrO_3$ 在 (1) 纯水中;(2) $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $KBrO_3$ 溶液中的溶解度。

**解** (1) 在纯水中,离子强度很小,$\gamma_\pm$ 近似等于 1,所以

$$K_{ap} = a_+ \cdot a_- = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2 \approx \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$\frac{m}{m^\ominus} = \sqrt{K_{ap}} = \sqrt{5.77 \times 10^{-5}} = 7.596 \times 10^{-3}$$

$$\text{溶解度} = mM = 7.596 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 235.8 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.79 \times 10^{-3}。$$

(2) 这时离子强度近似为(都是 1-1 价盐,$I = m$)

$$I = 0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} + 0.0076\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0176\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} = -0.509\sqrt{0.0176} = -0.06753$$

$$\gamma_\pm = 0.856$$

$$K_{ap} = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)\left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)$$

设 $x$ 为溶解了的离子浓度,则

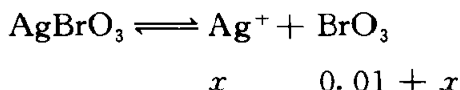
$$5.77 \times 10^{-5} = (0.856)^2 \times \frac{(0.01 + x)}{1.0} \times \frac{x}{1.0}$$

解得 $x = 5.19 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

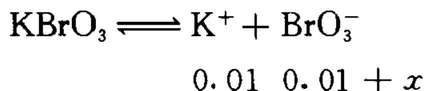
$$\text{溶解度} = x \cdot M = 5.19 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 235.8 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.22 \times 10^{-3}$$

在以上计算离子强度时引进了近似,即假定在 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $KBrO_3$ 溶液中,$AgBrO_3$ 的饱和溶液浓度仍为 $7.596 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot$

$kg^{-1}$，这样可以避免解指数方程。该题的精确解应为：



$$AgBrO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + BrO_3 \qquad x \quad 0.01 + x$$



$$KBrO_3 \rightleftharpoons K^+ + BrO_3^- \qquad 0.01 \quad 0.01 + x$$

$$I = \frac{1}{2}[(0.01 + x) \times 1^2 + x \times 1^2 + 0.01 \times 1^2]\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= (0.01 + x)\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$K_{sp} = a_{Ag^+} \cdot a_{BrO_3^-}$$

$$= \gamma_\pm^2 \times \frac{x}{1.0} \times \frac{(0.01 + x)}{1.0}$$

将上式取对数得

$$\lg\gamma_\pm = \frac{1}{2}\left(\lg K_{sp} - \lg\left[\frac{x}{1.0} \times \frac{(0.01 + x)}{1.0}\right]\right)$$

又因为

$$\lg\gamma_\pm = \frac{-0.5115\sqrt{0.01 + x}}{1 + \sqrt{0.01 + x}}$$

用逐步逼近法解上述方程得 $x = 4.97 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$，

溶解度 $= 4.97 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 235.8 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= 1.172 \times 10^{-3}$

可见由于同离子效应，$AgBrO_3$ 的溶解度下降了。

***32.** 某有机银盐AgA(A表示弱有机酸根)在pH值等于7.0的水中，其饱和溶液的浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$。

(1) 计算在浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中(设pH为7.0)，AgA(s) 的饱和溶液的浓度。在该 pH 值下，$A^-$ 的水解可以忽略。

(2) 设 AgA 在浓度为 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $HNO_3$ 溶液中的饱和浓度为 $1.3 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$，计算弱有机酸 HA 的离解平衡常数 $K_a$。

**解** 设用物质的量浓度计算的离子强度与用质量摩尔浓度计算的相同，在纯水中活度系数为 1。

(1) $K_{ap} = a_{Ag^+} \times a_{A^-} = 1 \times 10^{-8}$

在 0.1mol · dm$^{-3}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中，AgA 的离子浓度可忽略不计，则$I = 0.1 mol \cdot dm^{-3}$

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509\sqrt{0.1} = -0.1610$$

$$\gamma_{\pm} = 0.690$$

$$K_{ap} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)^2 = 1 \times 10^{-8}$$

解得

$$c = 1.449 \times 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}。$$

(2) $I \approx 1.0 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$

计算得 $\gamma_{\pm} = 0.964$

$$K_{ap} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{c_{Ag^+}}{c^{\ominus}}\right)\left(\frac{c_{A^-}}{c^{\ominus}}\right) = 1 \times 10^{-8}$$

$$\left(\frac{c_{Ag^+}}{c^{\ominus}}\right)\left(\frac{c_{A^-}}{c^{\ominus}}\right) = \frac{1 \times 10^{-8}}{(0.964)^2} = 1.076 \times 10^{-8}$$

已知 $c_{Ag^+} = 1.3 \times 10^{-4} mol \cdot dm^{-3}$，代入上式解得

$c_{A^-} = 8.28 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$。

$$K_a = \frac{a_{H^+}a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{\gamma_+\left(\frac{c_{H^+}}{c^{\ominus}}\right)\gamma_-\left(\frac{c_{A^-}}{c^{\ominus}}\right)}{\gamma_{HA}\left(\frac{c_{HA}}{c^{\ominus}}\right)}$$

$$= \frac{(0.964)^2 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 8.28 \times 10^{-5}}{1.3 \times 10^{-4} - 8.28 \times 10^{-5}}$$

$$\approx 1.63 \times 10^{-3}$$

考虑 $H^+$ 由于形成 HA 而减少，$\frac{c_{H^+}}{c^{\ominus}} = 1.0 \times 10^{-3} - (1.3 \times 10^{-4} - 8.28 \times 10^{-5})$ 则计算的 $K_a$ 值约为 $1.55 \times 10^{-3}$。

# 四　自 测 题

## （一）选择题

1. 298K 时，当 $H_2SO_4$ 溶液的浓度从 $0.01mol \cdot kg^{-1}$ 增加到 $0.1mol \cdot kg^{-1}$ 时，其电导率 $\kappa$ 和摩尔电导率 $\Lambda_m$ 将　（　　）

   (*a*) $\kappa$ 减小，$\Lambda_m$ 增加　　(*b*) $\kappa$ 增加，$\Lambda_m$ 增加

   (*c*) $\kappa$ 减小，$\Lambda_m$ 减小　　(*d*) $\kappa$ 增加，$\Lambda_m$ 减小

2. 用同一电导池分别测定浓度 $m_1 = 0.01mol \cdot kg^{-1}$ 和 $m_2 = 0.1mol \cdot kg^{-1}$ 的两种电解质溶液，其电阻分别为 $R_1 = 1000\Omega$，$R_2 = 500\Omega$，则它们的摩尔电导率之比 $\Lambda_m(1):\Lambda_m(2)$ 为　（　　）

   (*a*) 1:5　　(*b*) 5:1　　(*c*) 10:5　　(*d*) 5:10

3. 在 298K 的含下列离子的无限稀释的溶液中，离子摩尔电导率最大的是　（　　）

   (*a*) $Al^{3+}$　　(*b*) $Mg^{2+}$　　(*c*) $H^+$　　(*d*) $K^+$

4. $CaCl_2$ 的摩尔电导率与其离子的摩尔电导率的关系是（　　）

   (*a*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \lambda_m^\infty(Cl^-)$

   (*b*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \frac{1}{2}\lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \lambda_m^\infty(Cl^-)$

   (*c*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + 2\lambda_m^\infty(Cl^-)$

   (*d*) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = 2[\lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \lambda_m^\infty(Cl^-)]$

5. 298K 时，$\Lambda_m(LiI)$、$\lambda_m(H^+)$ 和 $\Lambda_m(LiCl)$ 的值分别为 $1.17 \times 10^{-2}$、$3.50 \times 10^{-2}$ 和 $1.15 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，已知 LiCl 中的 $t_+ = 0.34$，则 HI 中的 $H^+$ 的迁移数为(设电解质全部电离)　（　　）

   (*a*) 0.82　　(*b*) 0.18　　(*c*) 0.34　　(*d*) 0.66

6. 298K 时，有浓度均为 $0.001mol \cdot kg^{-1}$ 的下列电解质溶液，其离子平均活度系数 $\gamma_\pm$ 最大的是　（　　）

(*a*) $CuSO_4$　　(*b*) $CaCl_2$　　(*c*) $LaCl_3$　　(*d*) NaCl

**7.** $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液的离子强度为　　(　　)

(*a*) $15\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$　　(*b*) $10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(*c*) $7\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$　　(*d*) $4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

**8.** 质量摩尔浓度为 $m$ 的 $FeCl_3$ 溶液(设其能完全电离),平均活度系数为 $\gamma_\pm$,则 $FeCl_3$ 的活度 $a$ 为　　(　　)

(*a*) $\gamma_\pm^4\left(\dfrac{m}{m^\ominus}\right)$　　(*b*) $4\gamma_\pm^4\left(\dfrac{m}{m^\ominus}\right)^4$

(*c*) $4\gamma_\pm\left(\dfrac{m}{m^\ominus}\right)$　　(*d*) $27\gamma_\pm^4\left(\dfrac{m}{m^\ominus}\right)^4$

**9.** 298K 时有相同浓度的 NaOH(1) 和 NaCl(2) 溶液,两个 $Na^+$ 的迁移数 $t_1$ 与 $t_2$ 之间的关系为　　(　　)

(*a*) $t_1 = t_2$　　(*b*) $t_1 > t_2$

(*c*) $t_1 < t_2$　　(*d*) 无法比较

**10.** NaCl 稀溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m$ 与 $Na^+$、$Cl^-$ 的淌度 $U_+$、$U_-$ 之间关系为　　(　　)

(*a*) $\Lambda_m = U_+ + U_-$　　(*b*) $\Lambda_m = U_+/F + U_-/F$

(*c*) $\Lambda_m = U_+F + U_-F$　　(*d*) $\Lambda_m = 2(U_+ + U_-)$

**11.** $Al_2(SO_4)_3$ 的化学势 $\mu$ 与 $Al^{3+}$、$SO_4^{2-}$ 的化学势 $\mu_+$、$\mu_-$ 之间的关系为　　(　　)

(*a*) $\mu = \mu_+ + \mu_-$　　(*b*) $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$

(*c*) $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$　　(*d*) $\mu = \mu_+ \cdot \mu_-$

**12.** 强电解质 $MgCl_2$ 水溶液,其离子平均活度 $a_\pm$ 与电解质活度 $a_B$ 之间的关系为　　(　　)

(*a*) $a_\pm = a_B$　　(*b*) $a_\pm = a_B^3$

(*c*) $a_\pm = a_B^{1/2}$　　(*d*) $a_\pm = a_B^{1/3}$

**13.** AgBr(s) 在纯 $H_2O$ 和浓度都是 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的下列电解质溶液中

(*A*) $NaNO_3$　(*B*) NaI　(*C*) $Cu(NO_3)_2$　(*D*) NaBr

(*E*) $H_2O$

$AgBr(s)$ 溶解度递增的次序为　(　)

(*a*) (*A*) < (*B*) < (*C*) < (*D*) < (*E*)

(*b*) (*D*) < (*E*) < (*B*) < (*A*) < (*C*)

(*c*) (*E*) < (*B*) < (*D*) < (*A*) < (*C*)

(*d*) (*D*) < (*E*) < (*A*) < (*C*) < (*B*)

**14.** 四种浓度都是 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 的电解质溶液，其中平均活度系数最小的是　(　)

(*a*) NaCl　(*b*) $MgCl_2$

(*c*) $AlCl_3$　(*d*) $CuSO_4$

**15.** 一定温度下对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，哪个物理量将随之增加　(　)

(*a*) 在稀溶液范围内的电导率

(*b*) 摩尔电导率

(*c*) 离子平均活度系数

(*d*) 离子电迁移率(淌度)

**(二) 计算题**

**1.** 在 298K 时，$BaSO_4$ 的饱和水溶液的电导率是 $4.58 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$，所用水的电导率是 $1.52 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$，求 $BaSO_4(s)$ 在水中的活度积 $K_{ap}$ ($K_{ap} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$)。已知 298K 无限稀释时 $\frac{1}{2}Ba^{2+}$ 和 $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ 的摩尔电导率分别为 $6.36 \times 10^{-3}$ 和 $7.98 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$(设溶液是理想的)。

**2.** 已知 NaCl、$KNO_3$ 和 $NaNO_3$ 在稀溶液中摩尔电导率依次为 0.0126、0.0145 和 $0.0121 \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，已知 KCl 溶液中，$t_+ \approx t_-$，设在此浓度范围以内，摩尔电导率不随浓度而变化，试计算：

（1）以上各种离子的摩尔电导率。

（2）假定 0.1mol·$kg^{-1}$ HCl 溶液的电阻是 0.01mol·$kg^{-1}$ 的 NaCl 溶液电阻的$\frac{1}{35}$（用同一电导池测定），则 HCl 的摩尔电导率为多少？

**3.** 已知 NaCl 稀溶液中 $Na^+$ 的迁移数为 0.4，$\lambda_m(Cl^-) = 7.50 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，另外，在同一电导池中相继测定了浓度为 0.10mol·$dm^{-3}$ 的 KCl 水溶液的电阻为 7000Ω、浓度分别为 0.10 和 0.20mol·$dm^{-3}$ 的 KCl 与 NaCl 混合水溶液的电阻为 2600Ω，试求该混合液中 KCl 的摩尔电导率 $\Lambda_m$(KCl)。

**4.** 25℃ 时 AgCl 在水中饱和溶液的浓度为 $1.27 \times 10^{-5}$mol·$kg^{-1}$，根据德拜-休克尔理论计算反应 $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ 的标准吉氏自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$，并计算 AgCl(s) 在 $KNO_3$ 溶液（此时混合溶液的离子强度 $I = 0.010mol \cdot kg^{-1}$）中的饱和浓度。已知 $A = 0.509(mol \cdot kg^{-1})^{-1/2}$。

**5.** 已知 25℃ 时，0.010mol·$dm^{-3}$ $BaCl_2$ 溶液的电导率为 0.2382 S·$m^{-1}$，$Ba^{2+}$ 的迁移数是 0.4375，计算 $Ba^{2+}$ 和 $Cl^-$ 的电迁移率（淌度）。

**自测题答案**

（一）1-*d*；2-*b*；3-*c*；4-*c*；5-*a*；6-*d*；7-*b*；8-*d*；9-*c*；10-*c*；11-*b*；12-*d*；13-*d*；14-*d*；15-*a*

（二）1-$K_{sp} = 1.14 \times 10^{-10}$

2-（1）$\lambda_m(K^+) = \lambda_m(Cl^-) = 7.5 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\lambda_m(Na^+) = 5.1 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\lambda_m(NO_3^-) = 7.0 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

（2）$\Lambda_m(HCl) = 0.044\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

3-$\Lambda_m(NaCl) = 0.0125S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\Lambda_m(KCl) = 0.0148S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

提示：$\kappa$(混合液) $= \sum \kappa_i$

4- $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_{ap} = 55.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$m(\text{AgCl}) = 1.42 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

5- $U(\text{Ba}^{2+}) = 5.40 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

$U(\text{Cl}^-) = 6.94 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

# 第八章　可逆电池的电动势及其应用

## 一　基本公式和内容提要

$$(\Delta_r G)_{T,p} = -W_{f,\max} \tag{8-1}$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} \xlongequal{\text{只作电功}} -zEF \tag{8-2}$$

Nernst Equation

若电池反应为 $c\mathrm{C} + d\mathrm{D} = g\mathrm{G} + h\mathrm{H}$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{G}}^{g}\, a_{\mathrm{H}}^{h}}{a_{\mathrm{C}}^{c}\, a_{\mathrm{D}}^{d}} \tag{8-3}$$

标准电动势 $E^{\ominus}$ 与平衡常数 $K^{\ominus}$ 的关系：

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus} \tag{8-4}$$

还原电极电势的计算公式：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}} \tag{8-5}$$

计算电池反应的有关热力学函数变化值：

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{8-6}$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{8-7}$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{8-8}$$

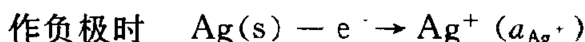
原电池是将化学能转变为电能的一种装置，两个电极和电解质是电池最重要的组成部分。

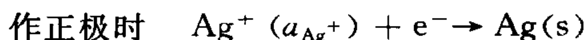
这里只讨论可逆电池，即电极上的反应在充电和放电时可以完全逆向进行，而且能量的转换也完全可逆。电池的书面表示所采用的规则是：负极写在左方，进行氧化反应（是阳极），正极写在右

方，进行还原反应（是阴极）。用一根竖线表示接触界面，用“‖”表示盐桥。

**可逆电极的类型、电极反应和电极电势的计算**

第一类电极　由金属浸在含有该金属离子的溶液中所构成，并包括氢、氧气体电极、卤素电极和汞齐电极。这类电极的电极反应比较简单，例如：Ag(s) 插在含 $Ag^+$ 的溶液中构成的电极，

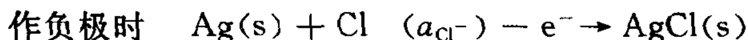

作负极时　$Ag(s) - e^- \rightarrow Ag^+\ (a_{Ag^+})$

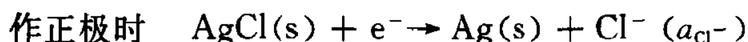

作正极时　$Ag^+\ (a_{Ag^+}) + e^- \rightarrow Ag(s)$

不管电极实际发生什么反应，电极电势总是用能斯特公式计算其还原电势

$$\varphi_{Ag^+,Ag} = \varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}}$$

第二类电极　由金属及该金属的难溶盐浸入含有该难溶盐负离子的溶液中构成，还包括金属及其氧化物浸在碱性（或酸性）溶液中构成的电极。例如 Ag(s) + AgCl(s) 电极浸在含 $Cl^-$ 离子的溶液中，

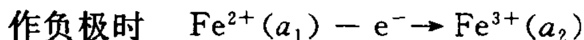

作负极时　$Ag(s) + Cl^-\ (a_{Cl^-}) - e^- \rightarrow AgCl(s)$

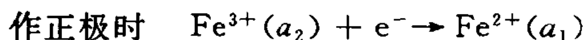

作正极时　$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-\ (a_{Cl^-})$

$$\varphi_{AgCl,Ag,Cl^-} = \varphi^\ominus_{AgCl,Ag,Cl^-} - \frac{RT}{zF}\ln a_{Cl^-}$$

与第一类电极相比显然电极反应不同，电极电势的计算式也不同。

第三类电极　即氧化还原电极。氧化还原反应在溶液中的离子间进行，而电极材料（一般用金属铂）只作为导体。醌氢醌电极也属于这类电极。例如 Pt(s) 插在含 $Fe^{2+}(a_1)$ 和 $Fe^{3+}(a_2)$ 的溶液中，


作负极时　$Fe^{2+}(a_1) - e^- \rightarrow Fe^{3+}(a_2)$


作正极时　$Fe^{3+}(a_2) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(a_1)$

$$\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \varphi^\ominus_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

标准氢电极　用镀铂黑的铂片插入氢离子活度为 1 的溶液中，且周围氢气在气相中的分压为标准压力所组成的电极，把它的电极电势规定为零。因为单个电极的电势无法测量，所以把标准氢电极作为负极与待测电极构成电池，测出的电池电动势作为待测电极的电势，故标准还原电极电势表上的值都是把标准氢电极的电势作为零时的相对值。

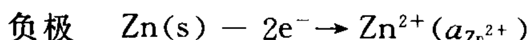
二级标准电极　因为标准氢电极使用很麻烦，所以采用在定温下具有稳定电极电势的甘汞电极作为二级标准电极。各种不同 KCl 浓度的甘汞电极的电势，可用标准氢电极精确测定后列表备查。

**可逆电池的类型、电池反应和电动势的计算**

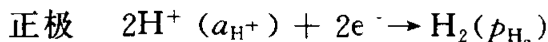
单液电池　两个电极插在同一个电解质溶液中。例如：



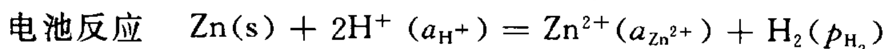
$$\mathrm{Zn(s)|H_2SO_4}(m)\mathrm{|Cu(s)}$$



负极　$\mathrm{Zn(s)} - 2e^- \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(a_{\mathrm{Zn^{2+}}})$



正极　$2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + 2e^- \rightarrow \mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})$

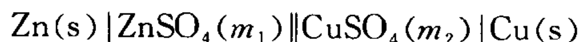


电池反应　$\mathrm{Zn(s)} + 2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) = \mathrm{Zn^{2+}}(a_{\mathrm{Zn^{2+}}}) + \mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})$

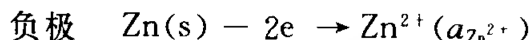
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}\cdot a_{\mathrm{H_2}}}{a_{\mathrm{H^+}}^2}$$

式中　$a_{\mathrm{H_2}} = \gamma\dfrac{p_{\mathrm{H_2}}}{p^\ominus}$，固体活度为 1。

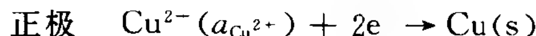
双液电池　两个电极插在不同的电解质溶液中，两种电解液间用盐桥相连。例如：



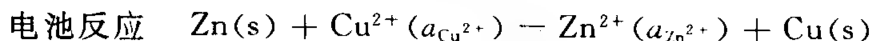
$$\mathrm{Zn(s)|ZnSO_4}(m_1)\|\mathrm{CuSO_4}(m_2)\mathrm{|Cu(s)}$$



负极　$\mathrm{Zn(s)} - 2e^- \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(a_{\mathrm{Zn^{2+}}})$



正极　$\mathrm{Cu^{2+}}(a_{\mathrm{Cu^{2+}}}) + 2e^- \rightarrow \mathrm{Cu(s)}$



电池反应　$\mathrm{Zn(s)} + \mathrm{Cu^{2+}}(a_{\mathrm{Cu^{2+}}}) = \mathrm{Zn^{2+}}(a_{\mathrm{Zn^{2+}}}) + \mathrm{Cu(s)}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}$$

盐桥的作用是沟通电路并把液接电势降低到可以忽略不计。

**浓差电池**　净的电池反应只是一种物质从高浓度(或压力)状态向低浓度(或压力)状态转移。有单液浓差(即电极浓差)电池和双液浓差电池。双液浓差电池中又有对正离子可逆和对负离子可逆(即净的电池反应是正离子从高浓度向低浓度转移或是负离子从高浓度向低浓度转移)的浓差电池之分。浓差电池的电极反应和电池反应与普通电池写法一样，所不同的是浓差电池的电动势的计算式中 $E^{\ominus}$ 总是等于零。

**液接电势**　在双液电池的两种电解液的接界处，不用盐桥，则由于电解质溶液不同，或虽然电解质溶液相同而浓度不同，也会产生电势差，这就是液接电势。液接电势的计算公式较复杂，对不同的电解质，或具有不同浓度的相同电解质(如 $NaCl(m_1)|KCl(m_2)$ 或 $CuSO_4(m_1)|CuSO_4(m_2)$)溶液之间的液接电势其计算的公式都不相同，要视具体情况而定。从液接电势可以测定离子的迁移数。由于液接电势的数值受许多因素影响，实验中很难得到重复数据，除进行专门的科学研究外，一般都采用盐桥把液接电势值降低到可以忽略，或者把两个电池反串联，以消除液接界面。

**电动势测定的应用**

1. 由实验测定可逆电池的 $E$、$E^{\ominus}$ 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 等值，求算热力学函数的变量 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 及电池的可逆热效应 $Q_R$ 等。

2. 求氧化还原反应的热力学平衡常数 $K^{\ominus}$ 值

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) \quad E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{右} - \varphi^{\ominus}_{左}$$

$\varphi^{\ominus}$ 值可从标准还原电极电位表上查得。$K^{\ominus}$ 值也可从测得的电动势 $E$ 值求得

$$E = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{生成物}}{a_{反应物}}$$

3. 求难溶盐的溶度积 $K_{sp}$、水的离子积 $K_w$ 及弱酸、弱碱的电离常数等。一般先排出相应的电池，使电池反应正好和所需的溶解或离解方程一致，只要算得电池的 $E^\ominus$ 值，就可计算出所需的平衡常数值。

4. 求电解质溶液的平均活度系数 $\gamma_\pm$ 和电极的 $\varphi^\ominus$ 值。

5. 从液接电势求离子的迁移数。

6. 利用醌氢醌电极或玻璃电极测定溶液的 pH 值。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 标准电极电势等于电极与周围活度为 1 的电解质之间的电势差，这说法对吗？为什么？
2. 醌氢醌是醌与氢醌的等分子复合物，在用它测定溶液 pH 时，醌 $+ 2e^- \rightleftharpoons$ 氢醌，随着电池反应的进行，醌的浓度将不断下降而氢醌浓度不断增加，但在用能斯特公式计算 $\varphi$ 时，仍然认为醌与氢醌的活度相等而可以消去，这是为什么？
3. 为什么用 Zn(s) 和 Ag(s) 插在 HCl 溶液中所构成的原电池是不可逆电池？
4. 在测定可逆电池电动势时，为什么要用对消法测定？
5. 在公式 $\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 中，当 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ 时，则 $\Delta_r H_m < -zEF$，即 $\Delta_r H_m$ 一部分转变成电功，一部分以热的形式放出。所以在相同的始终态下，化学反应的 $\Delta_r H_m$ 比安排成电池时的 $\Delta_r H_m$ 大，这种说法对不对？为什么？
6. 某电池反应可写成 (1) $H_2(p_1) + Cl_2(p_2) = 2HCl$ 或 (2) $\frac{1}{2}H_2(p_1) + \frac{1}{2}Cl_2(p_2) = HCl$，这两种不同的表示式算出的 $E$、$E^\ominus$、$\Delta_r G_m$ 和 $K^\ominus$ 是否相同？写出两者之间的关系。
7. 为什么要提出标准氢电极？标准氢电极的 $\varphi^\ominus$ 实际上是否为零？

当 $H^+$ 的活度不等于 1 时，$\varphi_{H^+,H_2}$ 是否仍为零？

8. 在标准还原电极电位表上，凡 $\varphi^{\ominus}$ 为正数的电极一定作原电池的正极，$\varphi^{\ominus}$ 为负数的电极一定作负极，这种说法对不对？为什么？

9. 盐桥有何作用？为什么它不能完全消除液接电势，而只是把液接电势降低到可以忽略不计？

10. 如果规定标准氢电极的电势为 1V，则可逆电池的 $E^{\ominus}$ 和可逆电极的 $\varphi^{\ominus}$ 值将有何变化？

**思考题选解**

1. 不对。标准电极电势是把处于标准态的电极与标准氢电极（作负极）组成电池时的电动势值，把标准氢电极的电极电势规定为零时的相对值。

2. 在用醌氢醌电极测定溶液 pH 时仍用对消法测电池的电动势，这是在基本上无电流通过的情况下测定的，所以醌、氢醌的浓度未变。

3. 在充、放电时，电池反应不可逆。

4. 使电动势测定几乎在无电流流过的情况下进行，各物质的活度保持不变；使外阻很大而内阻可忽略不计，这时 $U \approx E$。

5. 不对，$H$ 是状态函数，$\Delta_r H_m$ 的值只和反应的始终态有关，而和反应的途径无关，不管反应经历的是化学反应还是电池反应，始终态相同时，$\Delta_r H_m$ 值是相同的。但两种反应的热效应是不一样的。

6. $E_1 = E_2$；$E_1^{\ominus} = E_2^{\ominus}$；$\Delta_r G_{m,1} = 2\Delta_r G_{m,2}$；
$K_1^{\ominus} = (K_2^{\ominus})^2$。

7. 因单个电极的电动势无法测量，所以和标准氢电极组成电池，把该电池的电动势作为被测电极的电极电势。$\varphi^{\ominus}_{H^+,H_2}$ 实际上不为零，只是人为地规定一个相对标准而已。当 $a(H^+)$ 不等于 1 时，$\varphi_{H^+,H_2}$ 的值可以用能斯特方程进行计算。

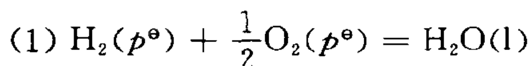
8- 不对，在原电池中谁作正极谁作负极，这决定于两者还原电势的相对大小，还原电极电势大者作正极，小者作负极。

9- 盐桥起导电而又防止两种溶液直接接触以免产生液接电势的作用。从液接电势的计算公式，只有 $t_- = t_-$ 时，$E_j = 0$，而 $t_-$ 与 $t_-$ 完全相同的电解质是很难找到的，所以只能使 $E_j$ 接近于零。

10- $E^\ominus$ 值不变，$\varphi^\ominus$ 值增加 1V。

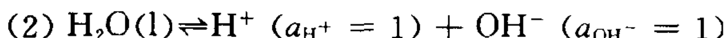
**例题**

**例 1** 已知 298K 时，下列反应的 $\Delta_r G_m$ 值为



(1) $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = H_2O(l)$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,1} = -237.23\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



(2) $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ (a_{H^+} = 1) + OH^- (a_{OH^-} = 1)$

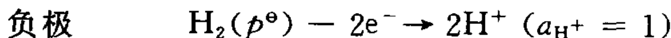
$$\Delta_r G^\ominus_{m,2} = 79.705\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算下列电池的标准电动势 $E^\ominus$ 为何值？

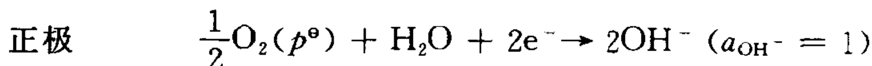


$Pt, H_2(p^\ominus) | H^+ (a_{H^+} = 1) \| OH^- (a_{OH^-} = 1) | O_2(p^\ominus), Pt$

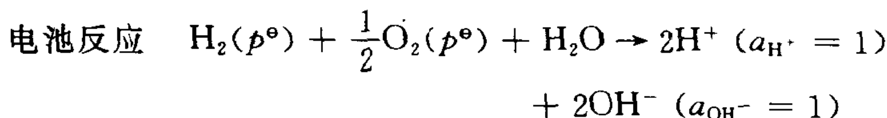
**解** 解有关电池的习题，一般先写出电极反应和电池反应



负极 $H_2(p^\ominus) - 2e^- \rightarrow 2H^+ (a_{H^+} = 1)$



正极 $\frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- (a_{OH^-} = 1)$



电池反应 $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + H_2O \rightarrow 2H^+ (a_{H^+} = 1) + 2OH^- (a_{OH^-} = 1)$

可见电池反应为(1) + 2 × (2)，所以

$$\Delta_r G^\ominus_m = \Delta_r G^\ominus_{m,1} + 2\Delta_r G^\ominus_{m,2}$$

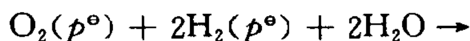
$$= (-237.23 + 2 \times 79.705)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -77.82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

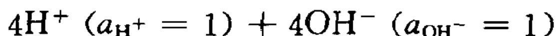
$$E^\ominus = \frac{-\Delta_r G^\ominus_m}{zF} = \frac{77820\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 0.403\text{V}$$

解这类题时要注意，$E^{\ominus}$ 和 $E$ 的值一般与电极上发生反应的物质的量无关，而 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的值随着发生反应的物质的量的不同而不同。例如，当该电池反应写成



$$O_2(p^{\ominus}) + 2H_2(p^{\ominus}) + 2H_2O \rightarrow$$



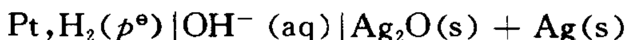
$$4H^+ (a_{H^+} = 1) + 4OH^- (a_{OH^-} = 1)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = 2(-77.82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$
$$= -155.64\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E^{\ominus} = \frac{155640\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$
$$= 0.403\text{V}$$

**例 2** 已知反应 $H_2(p^{\ominus}) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(l)$ 在 298K 时的恒容热效应 $Q_V = -252.79\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，将该反应设计成可逆电池，测得其电动势的温度系数为 $-5.044 \times 10^{-4}\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$，试根据所给的数据计算电极 $OH^- (aq)|Ag_2O(s) + Ag(s)$ 的标准还原电极电势？已知 298K 时 $K_w = 1 \times 10^{-14}$。

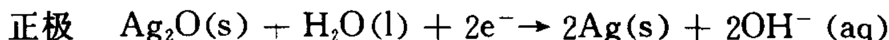
**解** 所设计的电池为



$$\text{Pt}, H_2(p^{\ominus})|OH^- (aq)|Ag_2O(s) + Ag(s)$$



负极 $H_2(p^{\ominus}) + 2OH^- (aq) - 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$



正极 $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + 2OH^- (aq)$



电池反应 $H_2(p^{\ominus}) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(l)$

$$\Delta_r H_m = Q_p = Q_V + \sum \nu_i RT = Q_V - RT$$
$$= -252.79\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 8.314 \times 298 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -255.26\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$
$$= 2 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-5.044 \times$$

$$10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$=-97.35\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = -226.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E = \frac{-\Delta_r G_m}{zF} = \frac{226250\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\times 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= 1.1723\text{V}$$

$$E^{\ominus} = E = \varphi^{\ominus}_{Ag_2O,Ag,OH^-} - \varphi^{\ominus}_{H_2O,H_2,OH^-}$$

$$= 1.1723\text{V}$$

为求 $\varphi^{\ominus}_{H_2O,H_2,OH^-}$，根据已知的 $K_w$ 设计如下电池：

$\text{Pt},H_2(p^{\ominus})|H^+(a_{H^+})\|OH^-(a_{OH^-})|H_2(p^{\ominus}),\text{Pt}$

电池反应为 $H_2O = H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{H_2O,H_2,OH^-} - 0 = \frac{RT\ln K_w}{F}$$

$$= \frac{8.314\times 298\times \ln 10^{-14}}{96500}\text{V}$$

$$= -0.8276\text{V}$$

所以 $\varphi^{\ominus}_{Ag_2O,Ag,OH^-} = 1.1723\text{V} + (-0.8276\text{V})$

$$= 0.3446\text{V}$$

**例 3** 298K 和 $p^{\ominus}$ 压力下，有化学反应

$Ag_2SO_4(s) + H_2(p^{\ominus}) = 2Ag(s) + H_2SO_4(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$。已知 $\varphi^{\ominus}_{Ag_2SO_4,Ag,SO_4^{2-}} = 0.627\text{V}$，$\varphi^{\ominus}_{Ag^+,Ag} = 0.799\text{V}$。

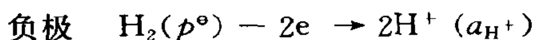
（甲）试为该化学反应设计一可逆电池，并写出其电极和电池反应进行验证。

（乙）试计算该电池的电动势 $E$，设活度系数都等于 1。

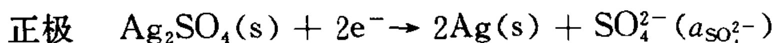
（丙）计算 $Ag_2SO_4$ 的离子活度积 $K_{ap}$。

**解** （甲）从已知的化学反应式中，$Ag_2SO_4(s)$ 被还原成 $Ag(s)$，应作正极，这是二类电极；$H_2$ 氧化成 $H^+$，作负极，所以设计的电池为

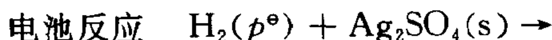
$\text{Pt},H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|Ag_2SO_4(s)+Ag(s)$



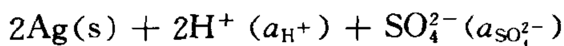
负极　$H_2(p^\ominus) - 2e^- \rightarrow 2H^+(a_{H^+})$



正极　$Ag_2SO_4(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$



电池反应　$H_2(p^\ominus) + Ag_2SO_4(s) \rightarrow$



$2Ag(s) + 2H^+(a_{H^+}) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

电池反应和已知的化学反应式相同，说明所设计的电池是正确的。$H_2SO_4$ 写成离子的形式是为了在计算电池电动势时防止把电解质 $H_2SO_4$ 的活度搞错。

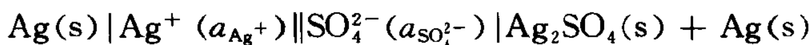
$$(\text{乙})\ E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln(a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}})$$

$$= \varphi^\ominus_{Ag_2SO_4,Ag,SO_4^{2-}} - \frac{RT}{2F}\ln(a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}})$$

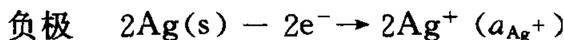
$$= 0.627V - \frac{RT}{2F}\ln[(0.2)^2 \cdot (0.1)]$$

$$= 0.698V$$

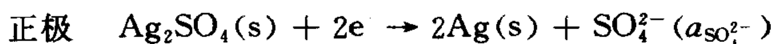
（丙）为了计算 $K_{ap}$，需设计一电池，使电池反应就是 $Ag_2SO_4$ 的离解反应，所设计的电池为



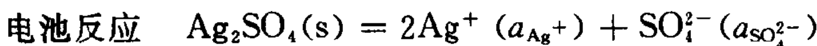
$Ag(s)|Ag^+(a_{Ag^+})\|SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})|Ag_2SO_4(s) + Ag(s)$



负极　$2Ag(s) - 2e^- \rightarrow 2Ag^+(a_{Ag^+})$



正极　$Ag_2SO_4(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$



电池反应　$Ag_2SO_4(s) = 2Ag^+(a_{Ag^+}) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Ag_2SO_4,Ag,SO_4^{2-}} - \varphi^\ominus_{Ag^+,Ag}$$

$$= 0.627V - 0.799V = -0.172V$$

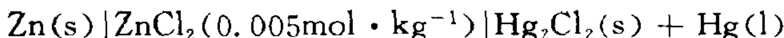
$$K_{ap} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}} = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{2 \times (-0.172) \times 96500}{8.314 \times 298}\right)$$

$$= 1.52 \times 10^{-6}$$

所设计的电池的 $E^\ominus < 0$，是非自发电池，若要使它成为自发电池，只要把正、负极交换一下位置即可，这时电池反应是 $Ag_2SO_4$ 离解反应的逆反应，用 $E^\ominus$ 算出的平衡常数是 $K_{ap}^{-1}$。

**例 4** 298K 时下列电池的电动势为 1.227V，

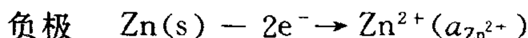


$Zn(s)|ZnCl_2(0.005mol\cdot kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s)+Hg(l)$

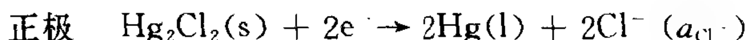
（甲）写出该电池的电极反应和电池反应。

（乙）试求该电池的标准电动势 $E^\ominus$。

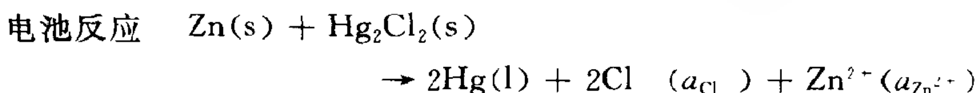
**解** （甲）



负极 $Zn(s)-2e^-\rightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})$



正极 $Hg_2Cl_2(s)+2e^-\rightarrow 2Hg(l)+2Cl^-(a_{Cl^-})$



电池反应 $Zn(s)+Hg_2Cl_2(s)$

$$\rightarrow 2Hg(l)+2Cl^-(a_{Cl^-})+Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})$$

（乙）$E=E^\ominus-\dfrac{RT}{zF}\ln(a_{Cl^-}^2\, a_{Zn^{2+}})$

$$E^\ominus=E+\frac{RT}{2F}\ln\left\{\gamma_\pm^3\cdot\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2\left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)\right\}$$

$$I=\frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$$

$$=\frac{1}{2}(0.005\times 2^2+0.01\times 1^2)\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$=0.015\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$\lg\gamma_\pm=-A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$$=-0.509\times 2\times 1\sqrt{0.015}$$

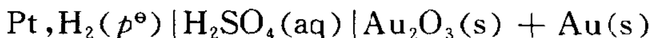
$$=-0.1247$$

$$\gamma_\pm=0.750$$

$$E^\ominus=1.227\mathrm{V}+\frac{RT}{2F}\ln\{(0.750)^3(0.01)^2(0.005)\}$$

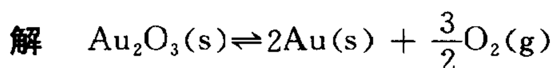
$$=1.030\mathrm{V}$$

**例 5** 已知 298K 时下述电池的电动势为 1.362V，



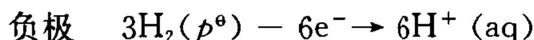
$Pt,H_2(p^\ominus)|H_2SO_4(aq)|Au_2O_3(s)+Au(s)$

又知 $H_2O(g)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus=-228.6\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，该温度下水的饱和蒸气压为 3167Pa，求在 298K 时氧气的逸度等于多少才能使 $Au_2O_3$ 与 Au 呈平衡？

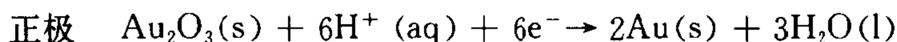


**解** $Au_2O_3(s) \rightleftharpoons 2Au(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$

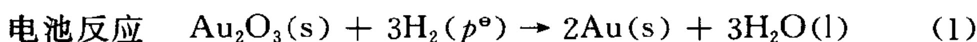
要求氧气的逸度首先要求出该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，也就是 $-\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3)$，这先要求出电池反应的 $E^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(1)$



负极 $3H_2(p^\ominus) - 6e^- \rightarrow 6H^+(aq)$

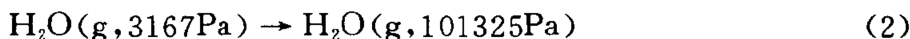


正极 $Au_2O_3(s) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Au(s) + 3H_2O(l)$



电池反应 $Au_2O_3(s) + 3H_2(p^\ominus) \rightarrow 2Au(s) + 3H_2O(l)$ (1)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1) &= -zE^\ominus F \\ &= -6 \times 1.362\text{V} \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -788.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$H_2O(g, 3167\text{Pa}) \rightarrow H_2O(g, 101325\text{Pa})$ (2)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(2) &= RT\ln\frac{p_2}{p_1} = RT\ln\frac{101325}{3167} \\ &= 8.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(1) + 3 × (2)



$Au_2O_3(s) + 3H_2(p^\ominus) = 3H_2O(p^\ominus, g) + 2Au(s)$ (3)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(3) &= \Delta_r G_m^\ominus(1) + 3\Delta_r G_m^\ominus(2) \\ &= (-788.6 + 3 \times 8.59)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -762.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3) &= 3\Delta_f G_m^\ominus(H_2O(g)) \quad \Delta_r G_m(3) \\ &= [3 \times (-228.6) + 762.83]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 77.03\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

则 $Au_2O_3(s)$ 分解平衡的 $\Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3)$

$$= -77.03\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = -RT\ln\left(\frac{f_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned}f_{O_2} &= p^\ominus \times \exp\left(-\frac{2\Delta_r G_m^\ominus}{3RT}\right) \\ &= p^\ominus \times \exp\left(\frac{2 \times 77030\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}\right)\end{aligned}$$

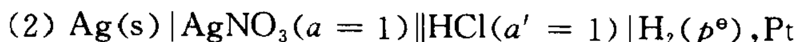
$$= 1.00 \times 10^{9} p^{\ominus} = 1.01 \times 10^{11}\text{kPa}$$

**例 6**　有如下三个电池



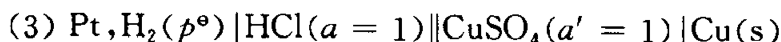
(1) $Ag + AgAc(s)\ Cu(Ac)_2(0.1mol \cdot kg^{-1})|Cu(s)$

已知电池(1)的 $E_1(298K) = -0.372V, E_1(308K) = -0.374V$,在该温度区间内,$E$ 随 $T$ 的变化是均匀的。



(2) $Ag(s)|AgNO_3(a=1)\|HCl(a'=1)|H_2(p^{\ominus}),Pt$

$E_2(298K) = -0.799V$



(3) $Pt,H_2(p^{\ominus})|HCl(a=1)\|CuSO_4(a'=1)|Cu(s)$

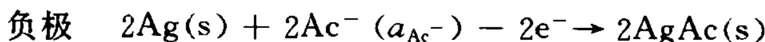
$E_3(298K) = 0.345V$

(甲)写出电池(1)的电极反应和电池反应。

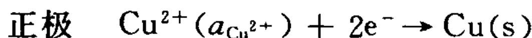
(乙)计算电池(1)在 298K 时的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$。

(丙)计算 298K 时难溶盐 AgAc(s) 的 $K_{sp}$。

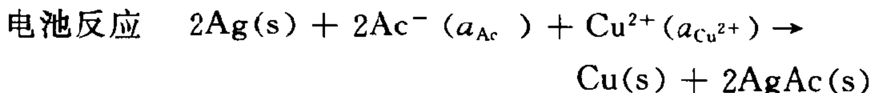
**解**　(甲)



负极　$2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) - 2e^- \rightarrow 2AgAc(s)$



正极　$Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$



电池反应　$2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) \rightarrow Cu(s) + 2AgAc(s)$

(乙) 
$$\Delta_r G_m = -zEF$$
$$= -2 \times (-0.372V) \times 96500C \cdot mol^{-1}$$
$$= 71.80kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$
$$= 2 \times 96500C \cdot mol^{-1} \times \frac{(-0.374 + 0.372)V}{(308 - 298)K}$$
$$= -38.6J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = 60.30kJ \cdot mol^{-1}$$

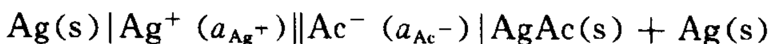
(丙)电池(1)在 298K 时 $E$ 的计算式为

$$E_1 = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+},Cu} - \varphi^{\ominus}_{AgAc,Ag,Ac^-} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{Ac^-}a_{Cu^{2+}}}$$

由电池(3)可得 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+},Cu} = 0.345V$，并设 $\gamma_{\pm} = 1$

$$\varphi^{\ominus}_{AgAc,Ag,Ac^-} = 0.345V - (-0.372V) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{(0.2)^2 \times 0.1}$$
$$= 0.646V$$

为求 AgAc 的 $K_{sp}$ 设计如下电池



$$Ag(s)|Ag^+(a_{Ag^+})\|Ac^-(a_{Ac^-})|AgAc(s) + Ag(s)$$

该电池反应为 $AgAc(s) = Ag^+(a_{Ag^+}) + Ac^-(a_{Ac^-})$

从电池(2)知 $\varphi^{\ominus}_{Ag^+,Ag} = 0.799V$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{AgAc,Ag,Ac^-} - \varphi^{\ominus}_{Ag^+,Ag}$$
$$= (0.646 - 0.799)V = -0.153V$$
$$K_{sp} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right)$$
$$= \exp\left(\frac{-0.153V \times 96500C \cdot mol^{-1}}{8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298K}\right)$$
$$= 2.58 \times 10^{-3}$$

**例 7** 为了精确测定水的 $K_w$ 及其它一些热力学数据，有人设计了如下电池，并在不同的温度下得到一系列实验数据：

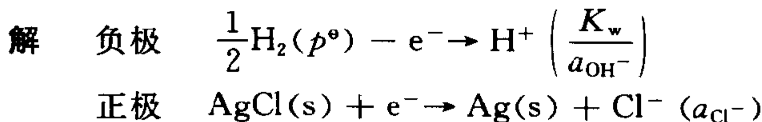


$$Pt, H_2(p^{\ominus})|NaOH(m_1), NaCl(m_2)|AgCl + Ag(s)$$

已知 $m_1 = 0.010mol \cdot kg^{-1}$；$m_2 = 0.01125mol \cdot kg^{-1}$

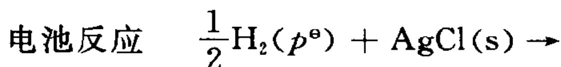
| $T/K$ | 293 | 298 | 303 |
|---|---|---|---|
| $E/V$ | 1.04774 | 1.04864 | 1.04942 |

求各不同温度下的 $pK_w$ 值和 $H_2O(l)$ 在 298K 时离解反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 值。设 $\gamma_{\pm} = 1$，已知 $\varphi^{\ominus}_{AgCl,Ag,Cl^-} = 0.2223V$。

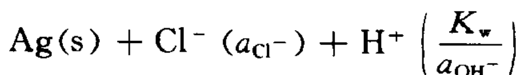


**解** 负极 $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) - e^- \rightarrow H^+\left(\frac{K_w}{a_{OH^-}}\right)$

正极 $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$



电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + AgCl(s) \rightarrow$



$$Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-}) + H^+\left(\frac{K_w}{a_{OH^-}}\right)$$

$$E = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{AgCl,Ag,Cl^-}} - \frac{RT}{zF}\ln(a_{\mathrm{Cl^-}}a_{\mathrm{H^+}})$$

$$= 0.2223\mathrm{V} - \frac{RT}{F}\ln\left(0.01125 \times \frac{K_w}{0.01}\right)$$

在 298K 时

$$1.04864\mathrm{V} = 0.2223\mathrm{V} - \frac{RT}{F}\ln\frac{0.01125}{0.01} + 0.05915pK_w$$

$$pK_w = 14.02$$

同理，将 293K 及 303K 时的 $E$ 和 $T$ 值代入，分别求得 $pK_w(293\mathrm{K}) = 14.23$，$pK_w(303\mathrm{K}) = 13.79$

$$\ln\frac{K_w(T_2)}{K_w(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{1.6218 \times 10^{-14}}{5.888 \times 10^{-15}} = \frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303}\right)$$

$$\Delta_r H_m = 74.886\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K_w$$

$$= -8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 298\mathrm{K} \times \ln(9.55 \times 10^{-15})$$

$$= 80.04\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T}$$

$$= \frac{(74886 - 80040)\mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{298\mathrm{K}}$$

$$= -17.3\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

**例 8** 298K 时，有下列电池



$\mathrm{Pt, Cl_2}(p^{\ominus})|\mathrm{NaCl}(m_1)\vdots\mathrm{NaCl}(m_2)|\mathrm{Cl_2}(p^{\ominus}),\mathrm{Pt}$

（甲）写出电池反应（不计液接电势），并列出电子得失数为 1 时的电动势 $E$ 的计算式。

（乙）若 $m_1 = 0.1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$，$m_2 = 0.01\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$，不考虑液接电势，计算该浓差电池的电动势 $E_c$。

（丙）考虑液接电势，写出当通过 1mol 电子电量时电池中发生的所有反应，列出 $E_{总}$ 的表示式。

（丁）若实验测得 $E_{总} = 0.046\text{V}$，求离子迁移数 $t_+$ 和 $t_-$。

**解** （甲）负极 $Cl^-(m_1) - e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)$

$$\text{正极}\ \frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) + e^- \rightarrow Cl^-(m_2)$$

$$\text{电池反应}\ Cl^-(m_1) \rightarrow Cl^-(m_2)$$

这是一个对负离子可逆的浓差电池

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_2}{m_1}$$

（乙）设活度系数均为 1

$$E_c = -\left(\frac{8.314 \times 298}{96500}\right)\text{V}\ \ln\frac{0.01}{0.1}$$
$$= 0.059\text{V}$$

（丙）这时电池总的电动势由浓差引起的电势差 $E_c$ 和由液接引起的电势差 $E_j$ 两部分组成，电池中总的变化为

$$\begin{cases} Cl^-(m_1) \rightarrow Cl^-(m_2) \\ t_+\ Na^+(m_1) \rightarrow t_+\ Na^+(m_2) \\ t_-\ Cl^-(m_2) \rightarrow t_-\ Cl^-(m_1) \end{cases}$$

总反应 $t_+\ NaCl(m_1) \rightarrow t_+\ NaCl(m_2)$

$$E_{总} = E_c + E_j$$
$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_2}{m_1} + (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

或 $E_{总} = -\frac{t_+ RT}{F}\ln\frac{(a_+ a_-)_2}{(a_+ a_-)_1}$

（丁）用第一种 $E_{总}$ 的表示式

$$E_j = E_{总} - E_c = (0.046 - 0.059)\text{V} = -0.013\text{V}$$

$$E_j = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

$$-0.013\text{V} = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{0.1}{0.01}$$

$$t_+ = 0.39,\ t_- = 1 - 0.39 = 0.61$$

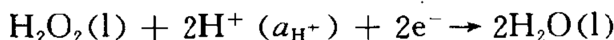
用第二种 $E_{总}$ 的表示式可得相同的结果

$$0.046\text{V} = -\frac{t_+ RT}{F}\ln\frac{(0.01)^2}{(0.1)^2}$$

$$t_+ - 0.39$$

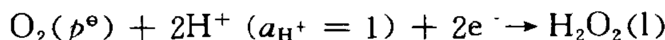
$$t_- = 0.61$$

**例 9** 298K 时，电极 $H_2O_2, H^+, H_2O|Pt$ 的电极反应为



$$H_2O_2(l) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$$

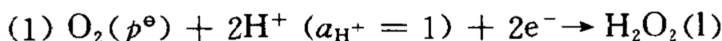
求该电极的标准电极电势。已知电极反应为



$$O_2(p^\ominus) + 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(l)$$

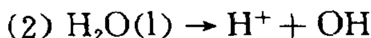
的标准电极电势 $\varphi^\ominus(H^+, H_2O_2|O_2(p^\ominus)|Pt)$ 为 0.682V，水的离子积常数 $K_w = 1 \times 10^{-14}$，$\varphi^\ominus(OH^-, H_2O|O_2) = 0.401\text{V}$，氢氧燃料电池的 $E^\ominus = 1.229\text{V}$。

**解法 1** 利用状态函数的性质解题。根据已知条件



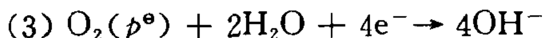
(1) $O_2(p^\ominus) + 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(l)$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,1} = -z\varphi^\ominus_1 F = -2 \times 0.682\text{V} \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -131.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



(2) $H_2O(l) \rightarrow H^+ + OH$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,2} = -RT\ln K_w$$
$$= -(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})\ln(1 \times 10^{-14})$$
$$= 79.87\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



(3) $O_2(p^\ominus) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,3} = -z\varphi^\ominus_3 F = -4 \times 0.401\text{V} \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -154.79\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) − (1) − 4 × (2) = (4)



(4) $H_2O_2(l) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

(4) 式即为所求电极的反应，所以

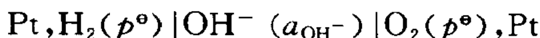
$$\Delta_r G^\ominus_{m,4} = \Delta_r G^\ominus_{m,3} - \Delta_r G^\ominus_{m,1} - 4\Delta_r G^\ominus_{m,2}$$
$$= (-154.79 + 131.63 - 4 \times 79.87)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -342.64\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\varphi_4^\ominus = \frac{-\Delta_r G_{m,4}^\ominus}{2F} = 1.775\mathrm{V}$$

**解法二**　利用设计电池的方法，当然也用到状态函数的性质解题。

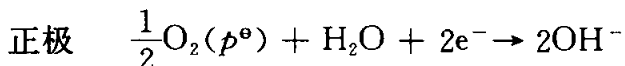
设计电池(1)



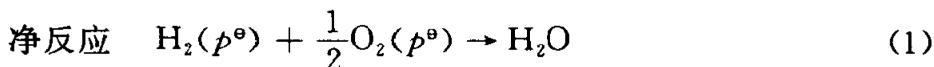
$$\mathrm{Pt,H_2}(p^\ominus)|\mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})|\mathrm{O_2}(p^\ominus),\mathrm{Pt}$$



负极　$H_2(p^\ominus) + 2OH^- - 2e^- \rightarrow 2H_2O$



正极　$\frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$



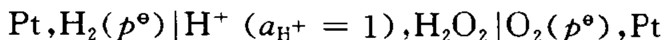
净反应　$H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \rightarrow H_2O$　(1)

$$E_1^\ominus = 1.229\mathrm{V}$$

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -zE_1^\ominus F = -2 \times 1.229\mathrm{V} \times 96500\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$$

$$= -237.20\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

设计电池(2)



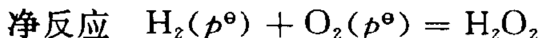
$$\mathrm{Pt,H_2}(p^\ominus)|\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}=1),\mathrm{H_2O_2}|\mathrm{O_2}(p^\ominus),\mathrm{Pt}$$



负极　$H_2(p^\ominus) - 2e^- \rightarrow 2H^+(a_{H^+}=1)$



正极　$O_2(p^\ominus) + 2H^+(a_{H^+}=1) + 2e^- \rightarrow H_2O_2$　(2)



净反应　$H_2(p^\ominus) + O_2(p^\ominus) = H_2O_2$

$$E_2^\ominus = \varphi_{(右)}^\ominus = 0.682\mathrm{V}$$

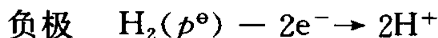
$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -zE_2F = -2 \times 0.682\mathrm{V} \times 96500\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$$

$$= -131.63\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

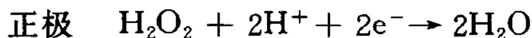
设计电池(3)



$$\mathrm{Pt,H_2}(p^\ominus)|\mathrm{H^+,H_2O_2}|\mathrm{Pt}$$



负极　$H_2(p^\ominus) - 2e^- \rightarrow 2H^+$



正极　$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$



净反应　$H_2(p^\ominus) + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$　(3)

$E_3^\ominus = \varphi_{右}^\ominus$　即为所要求的电极电势。

(3) = 2 × (1) − (2)，所以

$$\Delta_r G^\ominus_{m,3} = 2 \times \Delta_r G^\ominus_{m,1} - \Delta_r G^\ominus_{m,2}$$

$$= 2 \times (-237.20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 131.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -342.77\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E^\ominus_3 = \frac{-\Delta_r G^\ominus_{m,3}}{2F} = 1.776\text{V}$$

即所求的电极电势为 1.776V。

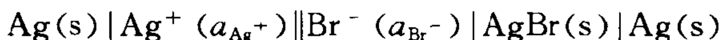
**例 10** 已知 298K 时，AgBr(s) 的 $K_{sp} = 4.86 \times 10^{-13}$，$\varphi^\ominus(Ag^+|Ag) = 0.7994\text{V}$，$\varphi^\ominus(Br^-|Br_2) = 1.065\text{V}$，试求该温度下

(1) $\varphi^\ominus(Br^-|AgBr(s)|Ag(s))$ 的值。

(2) AgBr(s) 的标准生成吉布斯自由能变化值 $\Delta_f G^\ominus_m(AgBr)$。

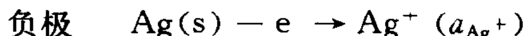
**解** (1) 计算 $\varphi^\ominus(Br^-|AgBr(s)|Ag(s))$ 的方法可以不同，但最后的结果是一样的。

**解法一** 设计如下电池

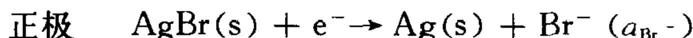


$Ag(s)|Ag^+(a_{Ag^+})\|Br^-(a_{Br^-})|AgBr(s)|Ag(s)$

电池反应为



负极 $Ag(s) - e \rightarrow Ag^+(a_{Ag^+})$



正极 $AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-(a_{Br^-})$



净反应 $AgBr(s) \rightarrow Ag^+(a_{Ag^+}) + Br^-(a_{Br^-})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(Br^-|AgBr(s)|Ag(s)) - \varphi^\ominus(Ag^+|Ag)$$

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}$$

$$= \frac{(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298\text{K})}{1 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}\ln 4.86 \times 10^{-13}$$

$$= -0.7279\text{V}$$

$$\varphi^\ominus(Br^-|AgBr(s)|Ag(s)) = E^\ominus + \varphi^\ominus(Ag^+|Ag)$$

$$= -0.7279\text{V} + 0.7994\text{V}$$

$$= 0.0715\text{V}$$

**解法二**　应用状态函数性质计算。

电极反应(1) $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$　　$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -\varphi_1^\ominus F$

电极反应(2) $AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -\varphi_2^\ominus F$$

$AgBr(s)$ 的离解反应(3)



$$AgBr(s) \rightarrow Ag^+ + Br^- \qquad \Delta_r G_m^\ominus(3) = -RT\ln K_{sp}$$

$(2) = (3) + (1)$，$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(3) + \Delta_r G_m^\ominus(1)$

$$\begin{aligned}\varphi_2^\ominus &= \varphi_1^\ominus + \frac{RT}{F}\ln K_{sp}\\ &= 0.7994\text{V} + \frac{RT}{F}\ln(4.86 \times 10^{-13})\\ &= 0.0715\text{V}\end{aligned}$$

**解法三**　电极 $Br^- |AgBr(s)|Ag$ 的反应有两种表示法，但电极电势应该相同。

表示(1) $AgBr(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-\ (a_{Br^-})$

$$\varphi_1 = \varphi^\ominus(Br^- |AgBr|Ag) - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}$$

表示(2) $Ag^+\ (K_{sp}/a_{Br^-}) + e^- \rightarrow Ag(s)$

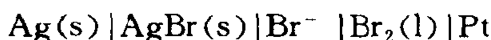
$$\begin{aligned}\varphi_2 &= \varphi^\ominus(Ag^+ |Ag) - \frac{RT}{F}\ln(1/a_{Ag^+})\\ &= \varphi^\ominus(Ag^+ |Ag) - \frac{RT}{F}\ln(a_{Br^-}/K_{sp})\end{aligned}$$

$\varphi_1 = \varphi_2$，所以

$$\begin{aligned}\varphi^\ominus(Br^- |AgBr|Ag) &= \varphi^\ominus(Ag^+ |Ag) + \frac{RT}{F}\ln K_{sp}\\ &= 0.0715\text{V}\end{aligned}$$

(2) 计算 $AgBr(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 也有如下两种方法。

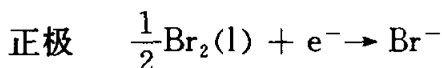
**解法一**　设计电池，使电池反应就是 AgBr 的生成反应。所设计的电池为



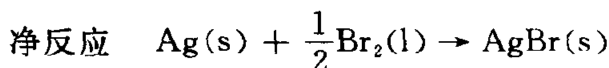
$Ag(s)|AgBr(s)|Br^-|Br_2(l)|Pt$



负极　$Ag(s) + Br^- - e^- \rightarrow AgBr(s)$



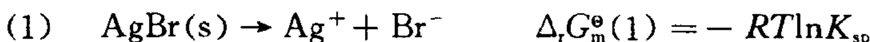
正极　$\frac{1}{2}Br_2(l) + e^- \rightarrow Br^-$



净反应　$Ag(s) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow AgBr(s)$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(Br^-|Br_2(l)) - \varphi^\ominus(Br^-|AgBr|Ag)$$
$$= 1.065V - 0.0715V = 0.9935V$$
$$\Delta_f G_m^\ominus(AgBr) = \Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$
$$= -1 \times 0.9935V \times 96500C \cdot mol^{-1}$$
$$= -95.873kJ \cdot mol^{-1}$$

**解法二**　用状态函数性质解题。



(1)　$AgBr(s) \rightarrow Ag^+ + Br^-$　　$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -RT\ln K_{sp}$

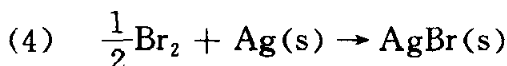


(2)　$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$　　$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -\varphi_2^\ominus F$



(3)　$\frac{1}{2}Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$　　$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -\varphi_3^\ominus F$

$(3) - (2) - (1) = (4)$



(4)　$\frac{1}{2}Br_2 + Ag(s) \rightarrow AgBr(s)$

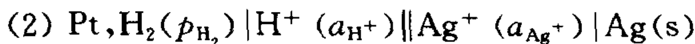
$$\Delta_r G_m^\ominus(4) = \Delta_f G_m^\ominus(AgBr) = \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$
$$= (-1.065V)(96500C \cdot mol^{-1}) + (0.7994V) \times (96500C \cdot mol^{-1}) + RT\ln(4.86 \times 10^{-13})$$
$$= -95.875kJ \cdot mol^{-1}$$

## 三　习题解答

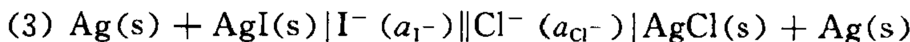
1. 写出下列电池中各电极上的反应和电池反应



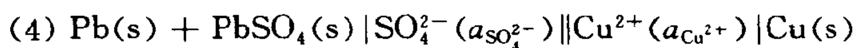
(1) $Pt, H_2(p_{H_2})|HCl(a)|Cl_2(p_{Cl_2}), Pt$

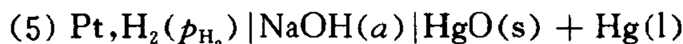


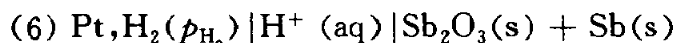
(2) $Pt, H_2(p_{H_2})|H^+(a_{H^+})\|Ag^+(a_{Ag^+})|Ag(s)$

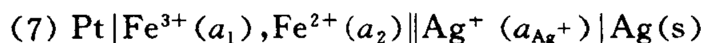


(3) $Ag(s) + AgI(s)|I^-(a_{I^-})\|Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s) + Ag(s)$

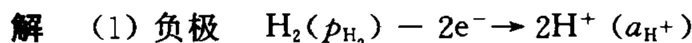

(4) $Pb(s) + PbSO_4(s)\,|\,SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})\,\|\,Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})\,|\,Cu(s)$

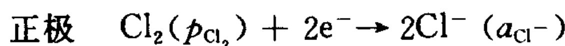

(5) $Pt, H_2(p_{H_2})\,|\,NaOH(a)\,|\,HgO(s) + Hg(l)$


(6) $Pt, H_2(p_{H_2})\,|\,H^+(aq)\,|\,Sb_2O_3(s) + Sb(s)$

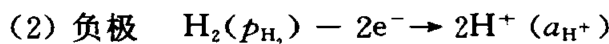

(7) $Pt\,|\,Fe^{3+}(a_1), Fe^{2+}(a_2)\,\|\,Ag^+(a_{Ag^+})\,|\,Ag(s)$

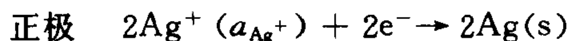

(8) $Na(Hg)(a_{am})\,|\,Na^+(a_{Na^+})\,\|\,OH^-(a_{OH})\,|\,HgO(s) + Hg(l)$

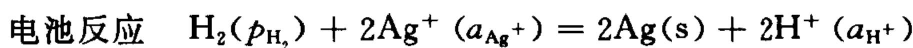

**解** (1) 负极 $H_2(p_{H_2}) - 2e^- \rightarrow 2H^+(a_{H^+})$

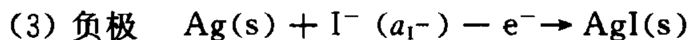

正极 $Cl_2(p_{Cl_2}) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$

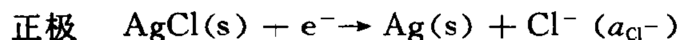

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + Cl_2(p_{Cl_2}) = 2HCl(a)$

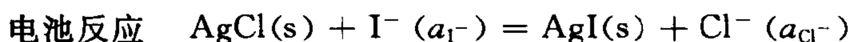

(2) 负极 $H_2(p_{H_2}) - 2e^- \rightarrow 2H^+(a_{H^+})$

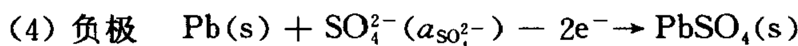

正极 $2Ag^+(a_{Ag^+}) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$

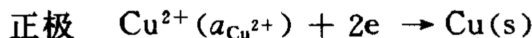

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + 2Ag^+(a_{Ag^+}) = 2Ag(s) + 2H^+(a_{H^+})$

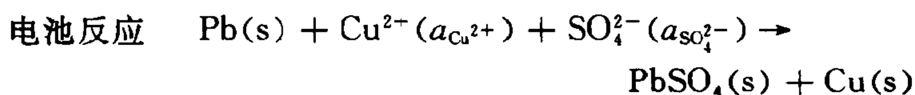

(3) 负极 $Ag(s) + I^-(a_{I^-}) - e^- \rightarrow AgI(s)$


正极 $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$


电池反应 $AgCl(s) + I^-(a_{I^-}) = AgI(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$

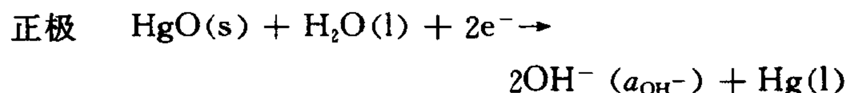

(4) 负极 $Pb(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}}) - 2e^- \rightarrow PbSO_4(s)$


正极 $Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e \rightarrow Cu(s)$


电池反应 $Pb(s) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}}) \rightarrow$

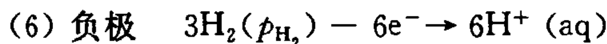
$PbSO_4(s) + Cu(s)$

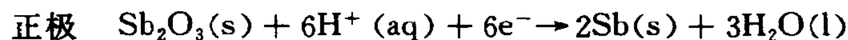

(5) 负极 $H_2(p_{H_2}) + 2OH^-(a_{OH^-}) - 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

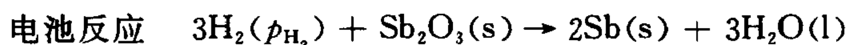

正极 $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow$

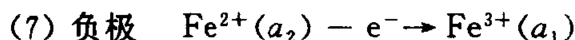
$2OH^-(a_{OH^-}) + Hg(l)$

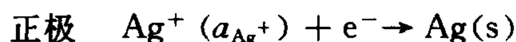

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + HgO(s) \rightarrow Hg(l) + H_2O(l)$


(6) 负极 $3H_2(p_{H_2}) - 6e^- \rightarrow 6H^+(aq)$


正极 $Sb_2O_3(s) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Sb(s) + 3H_2O(l)$


电池反应 $3H_2(p_{H_2}) + Sb_2O_3(s) \rightarrow 2Sb(s) + 3H_2O(l)$


(7) 负极 $Fe^{2+}(a_2) - e^- \rightarrow Fe^{3+}(a_1)$


正极 $Ag^+(a_{Ag^+}) + e^- \rightarrow Ag(s)$

电池反应　$Fe^{2+}(a_2) + Ag^+(a_{Ag^+}) = Fe^{3+}(a_1) + Ag(s)$

(8) 负极　$2Na(Hg)(a_{am}) - 2e^- \rightarrow 2Na^+(a_{Na^+}) + 2Hg(l)$

正极　$HgO(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应　$2Na(Hg)(a_{am}) + HgO(s) + H_2O(l)$

$\rightarrow 2Na^+(a_{Na^+}) + 2OH^-(a_{OH^-}) + 3Hg(l)$

2. 试将下述化学反应设计成电池

(1) $AgCl(s) = Ag^+(a_{Ag^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$

(2) $AgCl(s) + I^-(a_{I^-}) = AgI(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$

(3) $H_2(p_{H_2}) + HgO(s) = Hg(l) + H_2O(l)$

(4) $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + Ag^+(a_{Ag^+}) = Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}) + Ag(s)$

(5) $H_2(p_{H_2}) + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) = H_2O(l)$

(6) $Cl_2(p_{Cl_2}) + 2I^-(a_{I^-}) = I_2(s) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

**解**　一般将发生氧化反应的物质放在电池左边作负极，发生还原反应的物质放在右边作正极，写出电池表示式后必须写出电极和电池反应进行检验。

(1) $Ag(s)|Ag^+(a_{Ag^+})\|Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s) + Ag(s)$

负极　$Ag(s) - e^- \rightarrow Ag^+(a_{Ag^+})$

正极　$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应　$AgCl(s) = Ag^+(a_{Ag^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$

同理

(2) $Ag(s) + AgI(s)|I^-(a_{I^-})\|Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s) + Ag(s)$

(3) $Pt, H_2(g)|OH^-(aq)|HgO(s) + Hg(l)$

(4) $Pt|Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}), Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})|Ag^+(a_{Ag^+})\ Ag(s)$

(5) $Pt, H_2(g)|H^+$(或$OH^-$)(aq)$|O_2(g), Pt$

(6) $I_2(s)|I^-(a_{I^-})\|Cl^-(a_{Cl^-})|Cl_2(g), Pt$

3. 从饱和韦斯顿电池的电动势与温度的关系式，试求在298.15K，当电池可逆产生2mol电子的电量时，电池反应的

$\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$，已知该关系式为

$$E/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(T/K - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7}(T/K - 293.15)^2$$

**解**　当 $T = 298.15K$ 时

$$E/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(298.15 - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7}(298.15 - 293.15)^2$$

$$= 1.01823$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = [-4.05 \times 10^{-5} - 2 \times 9.5 \times 10^{-7} \times (298.15 - 293.15)] V \cdot K^{-1}$$

$$= -5.0 \times 10^{-5} V \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 1.01823V \times 96500C \cdot mol^{-1}$$

$$= -196.5 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$= 2 \times 96500C \cdot mol^{-1}(-5.0 \times 10^{-5}V \cdot K^{-1})$$

$$= -9.65 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$

$$= -196.5 kJ \cdot mol^{-1} + 298.15K \times (-9.65 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

$$= -199.38 kJ \cdot mol^{-1}$$

**4.** 298K 时下述电池的 $E$ 为 1.228V



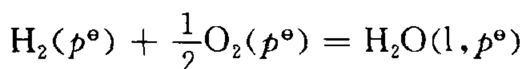
$$Pt, H_2(p^\ominus)|H_2SO_4(0.01mol \cdot kg^{-1})|O_2(p^\ominus), Pt$$

已知 $H_2O(l)$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-286.1kJ \cdot mol^{-1}$。试求：

(1) 该电池的温度系数；

(2) 该电池在 273K 时的电动势。设反应焓在该温度区间内为常数。

**解**　若电池反应表示为



$$H_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}O_2(p^{\ominus}) = H_2O(l, p^{\ominus})$$

则电池反应的焓变即等于 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓，所以

(1)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_f H_m}{zFT} + \frac{E}{T}$$

$$= \frac{-286.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\times 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\text{K}} + \frac{1.228\text{V}}{298\text{K}}$$

$$= -8.54\times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 根据吉布斯-亥姆霍兹公式积分得

$$zF\left(\frac{E_2}{T_2} - \frac{E_1}{T_1}\right) = \Delta_r H_m\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

将 $T_1 = 298\text{K}, T_2 = 273\text{K}, E_1 = 1.228\text{V}, \Delta_r H_m = -286.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, z = 2, F = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 代入上式可计算得 $E_2 = 1.249\text{V}$。

5. 电池 $Zn(s)|ZnCl_2(0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|AgCl(s)+Ag(s)$ 的电动势 $E = \{1.015 - 4.92\times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)\}\text{V}$。试计算在 298K 当电池有 2mol 电子的电量输出时，电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 和此过程的可逆热效应 $Q_R$。

**解** 当 $T = 298\text{K}$ 时，

$$E = [1.015 - 4.92\times 10^{-4}(298 - 298)]\text{V}$$

$$= 1.015\text{V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.92\times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2\times 1.015\text{V}\times 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -195.90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$= 2\times 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}(-4.92\times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= -94.96\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m \\ &= -195.90\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 298\text{K} \times \\ &\quad (-94.96\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= -224.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_R &= T\Delta_r S_m = 298\text{K}(-94.96\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= -28.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**6.** 一个可逆电动势为 1.07V 的原电池，在恒温槽中恒温至 293K。当此电池短路时（即直接发生化学反应，不作电功），瞬间有 1000C 的电量通过。假定电池中发生的反应进度与可逆放电时的反应相同，试求以此电池和恒温槽都看作体系时总的熵变化。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变化，还需何种数据？

**解**　短路时，$W_f = 0$，热效应 $Q_p = \Delta_r H_m$，恒温槽热量得失为 $-Q_p$，所以

$$\Delta S(\text{槽}) = -\frac{Q_p}{T}$$

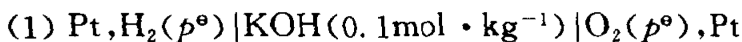
$$\begin{aligned}\Delta S(\text{电池}) &= \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} \\ &= \frac{Q_p - (-zEF)}{T} = \frac{Q_p + W_f}{T}\end{aligned}$$

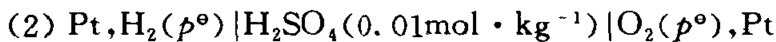
$$\begin{aligned}\Delta S(\text{总}) &= \Delta S(\text{槽}) + \Delta S(\text{电池}) \\ &= \frac{-Q_p}{T} + \frac{Q_p + W_f}{T} = \frac{W_f}{T} \\ &= \frac{(1000\text{C}) \times 1.07\text{V}}{293\text{K}} \\ &= 3.65\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

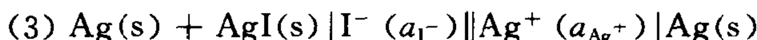
若要分别求恒温槽和电池的熵变，则还需电池反应的焓变 $\Delta_r H_m$ 或电池的温度系数值，再进行计算。

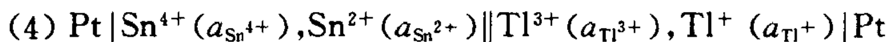
**7.** 分别写出下列电池的电极反应、电池反应和电动势 $E$ 的表达

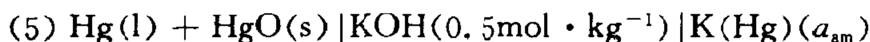
式。(设电池可逆地输出 1mol 电子的电量，$a_i = \frac{m_i}{m^\ominus}$，活度系数为 1，气体为理想气体，$a(g) = \frac{p}{p^\ominus}$)

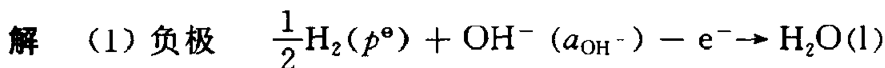

(1) $Pt, H_2(p^\ominus)|KOH(0.1mol \cdot kg^{-1})|O_2(p^\ominus), Pt$

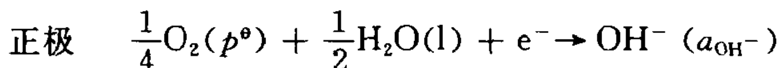

(2) $Pt, H_2(p^\ominus)|H_2SO_4(0.01mol \cdot kg^{-1})|O_2(p^\ominus), Pt$

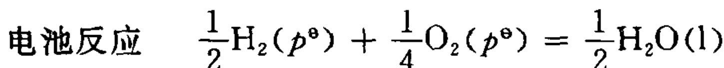

(3) $Ag(s) + AgI(s)|I^-(a_{I^-})\|Ag^+(a_{Ag^+})|Ag(s)$


(4) $Pt|Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}), Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})\|Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}), Tl^+(a_{Tl^+})|Pt$


(5) $Hg(l) + HgO(s)|KOH(0.5mol \cdot kg^{-1})|K(Hg)(a_{am})$

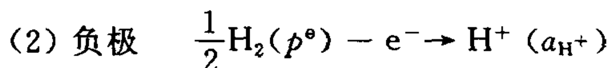

**解** (1) 负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + OH^-(a_{OH^-}) - e^- \rightarrow H_2O(l)$

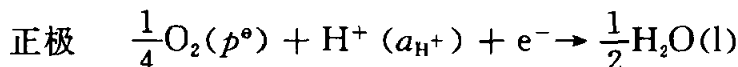

正极 $\frac{1}{4}O_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}H_2O(l) + e^- \rightarrow OH^-(a_{OH^-})$

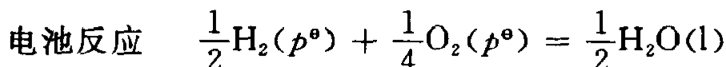

电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \frac{1}{4}O_2(p^\ominus) = \frac{1}{2}H_2O(l)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H_2O}^{1/2}}{a_{H_2}^{1/2}\,a_{O_2}^{1/4}} = E^\ominus$$

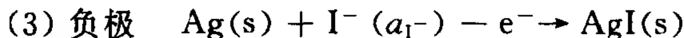
$$= \varphi^\ominus_{O_2,OH^-} - \varphi^\ominus_{H_2O,H_2}$$


(2) 负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \rightarrow H^+(a_{H^+})$

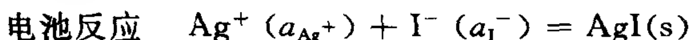

正极 $\frac{1}{4}O_2(p^\ominus) + H^+(a_{H^+}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2O(l)$


电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \frac{1}{4}O_2(p^\ominus) = \frac{1}{2}H_2O(l)$

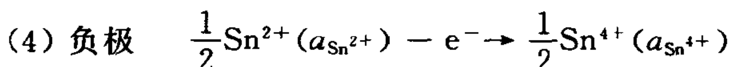
$$E = E^\ominus = \varphi^\ominus_{O_2,H_2O} - \varphi^\ominus_{H^+,H_2}$$

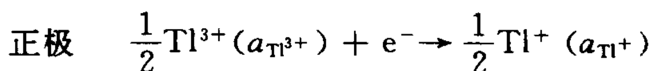

(3) 负极 $Ag(s) + I^-(a_{I^-}) - e^- \rightarrow AgI(s)$


正极 $Ag^+(a_{Ag^+}) + e^- \rightarrow Ag(s)$

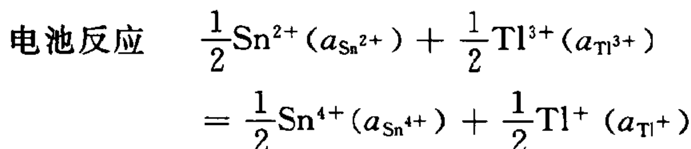

电池反应 $Ag^+(a_{Ag^+}) + I^-(a_{I^-}) = AgI(s)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}a_{I^-}}$$


(4) 负极 $\frac{1}{2}Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) - e^- \rightarrow \frac{1}{2}Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})$



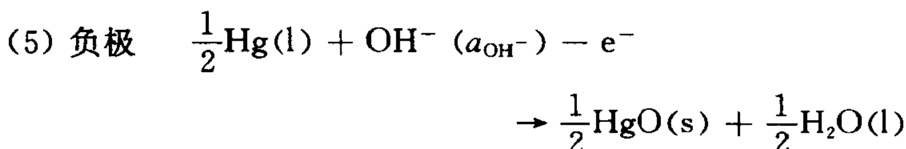
正极 $\frac{1}{2}Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Tl^+ (a_{Tl^+})$



电池反应 $\frac{1}{2}Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) + \frac{1}{2}Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}})$

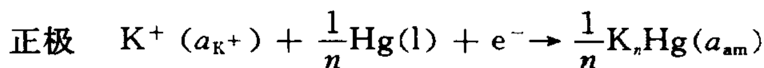
$= \frac{1}{2}Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}) + \frac{1}{2}Tl^+ (a_{Tl^+})$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Sn^{4+}}a_{Tl^+}}{a_{Sn^{2+}}a_{Tl^{3+}}}\right)^{1/2}$$

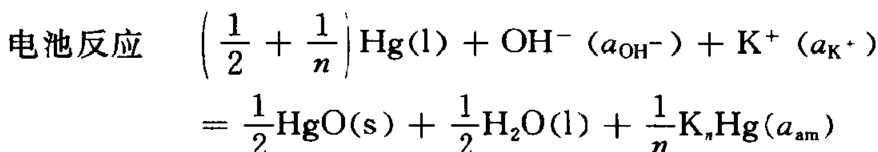


(5) 负极 $\frac{1}{2}Hg(l) + OH^- (a_{OH^-}) - e^-$

$\rightarrow \frac{1}{2}HgO(s) + \frac{1}{2}H_2O(l)$



正极 $K^+ (a_{K^+}) + \frac{1}{n}Hg(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{n}K_nHg(a_{am})$

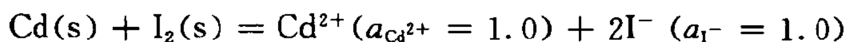


电池反应 $\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)Hg(l) + OH^- (a_{OH^-}) + K^+ (a_{K^+})$

$= \frac{1}{2}HgO(s) + \frac{1}{2}H_2O(l) + \frac{1}{n}K_nHg(a_{am})$

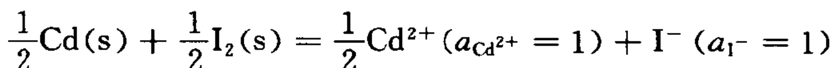
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{am}^{1/n}}{a_{K^+}a_{OH^-}}$$

**8.** 试为下述反应设计一电池



$Cd(s) + I_2(s) = Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}} = 1.0) + 2I^- (a_{I^-} = 1.0)$

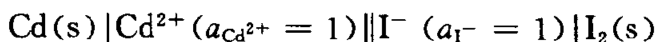
求电池在 298K 时的 $E^\ominus$，反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 和平衡常数 $K_a^\ominus$。如将反应写成



$\frac{1}{2}Cd(s) + \frac{1}{2}I_2(s) = \frac{1}{2}Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}} = 1) + I^- (a_{I^-} = 1)$

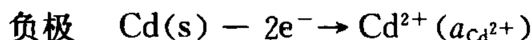
再计算 $E^\ominus$、$\Delta_rG_m^\ominus$ 和 $K_a^\ominus$，以此了解反应方程式的写法对这些数值的影响。

**解** 反应方程式中 Cd 被氧化成 $Cd^{2+}$，应作为负极；$I_2$ 被还原成 $I^-$，应为正极，故设计的电池为：

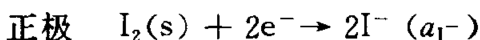


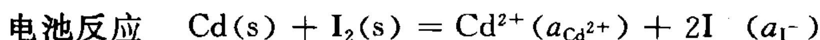
$Cd(s)|Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}} = 1)\|I^- (a_{I^-} = 1)|I_2(s)$

其电极和电池反应为：



负极 $Cd(s) - 2e^- \rightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})$


正极 $I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-\ (a_{I^-})$


电池反应 $Cd(s) + I_2(s) = Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + 2I^-\ (a_{I^-})$

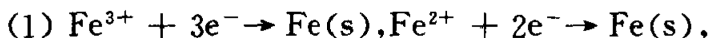
电池反应和所给的化学反应式一致，说明所排的电池是正确的。

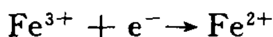
$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{I_2,I^-} - \varphi^\ominus_{Cd^{2+},Cd}$$
$$= 0.5355V - (-0.4029V) = 0.9384V$$
$$\Delta_r G^\ominus_m = -zE^\ominus F$$
$$= -2 \times (0.9384V)(96500C \cdot mol^{-1})$$
$$= -181.1kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\ln K^\ominus_a = -\frac{\Delta_r G^\ominus_m}{RT} = \frac{181100J \cdot mol^{-1}}{(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times 298K}$$
$$= 73.096$$
$$K^\ominus_a = 5.56 \times 10^{31}$$

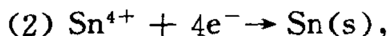
如反应式的各项系数均缩小至原来的$\frac{1}{2}$，$E^\ominus$ 的数值不变，而

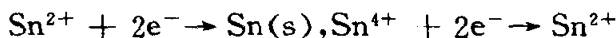
$$\Delta_r G^\ominus_m(2) = \frac{1}{2}\Delta_r G^\ominus_m(1) = -90.55kJ \cdot mol^{-1}$$
$$K^\ominus_a(2) = \sqrt{K^\ominus_a(1)} = 7.46 \times 10^{15}$$

**9.** 列式表示下列两组标准电极电势 $\varphi^\ominus$ 之间的关系。


(1) $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe(s)$，$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$，


$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$


(2) $Sn^{4+} + 4e^- \rightarrow Sn(s)$，


$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$，$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$


**解** (1) $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe(s)$ $\quad \Delta_r G^\ominus_m(1)$ ①


$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ $\quad \Delta_r G^\ominus_m(2)$ ②


① − ② $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $\quad \Delta_r G^\ominus_m(3)$ ③

$$\Delta_r G^\ominus_m(3) = \Delta_r G^\ominus_m(1) - \Delta_r G^\ominus_m(2)$$
$$-\varphi^\ominus_3 F = -3\varphi^\ominus_1 F - (-2\varphi^\ominus_2 F)$$
$$\varphi^\ominus_3 = 3\varphi^\ominus_1 - 2\varphi^\ominus_2$$

即 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 3\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+},Fe} - 2\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+},Fe}$



(2) $Sn^{4+} + 4e^- \rightarrow Sn(s)$ $\qquad \Delta_r G^{\ominus}_m(1)$ ①



$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$ $\qquad \Delta_r G^{\ominus}_m(2)$ ②



① − ② $Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$ $\qquad \Delta_r G^{\ominus}_m(3)$ ③

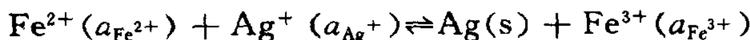
$$\Delta_r G^{\ominus}_m(3) = \Delta_r G^{\ominus}_m(1) - \Delta_r G^{\ominus}_m(2)$$

$$-2\varphi^{\ominus}_3 F = -4\varphi^{\ominus}_1 F - (-2\varphi^{\ominus}_2 F)$$

$$\varphi^{\ominus}_3 = 2\varphi^{\ominus}_1 - \varphi^{\ominus}_2$$

即 $\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+},Sn^{2+}} = 2\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+},Sn} - \varphi^{\ominus}_{Sn^{2+},Sn}$。

**10.** 试设计一个电池，使其进行下述反应



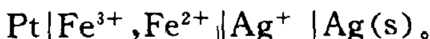
$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + Ag^+(a_{Ag^+}) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$

(1) 写出电池的表示式。

(2) 计算上述电池反应在 298K，反应进度 $\xi$ 为 1mol 时的平衡常数 $K^{\ominus}_a$。

(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中，求当反应达平衡后 $Ag^+$ 的浓度为多少？(设活度系数均等于 1)

**解** (1) 反应式中 $Fe^{2+}$ 被氧化成 $Fe^{3+}$，$Ag^+$ 被还原成 Ag(s)，故设计的电池为



$Pt|Fe^{3+},Fe^{2+}\|Ag^+|Ag(s)$。

(2) $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Ag^+,Ag} - \varphi^{\ominus}_{Fe^{3+},Fe^{2+}}$

$$= (0.7991 - 0.771)\text{V} = 0.0281\text{V}$$

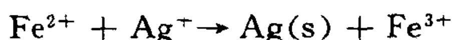
$$\ln K^{\ominus}_a = \frac{zE^{\ominus}F}{RT}$$

$$= \frac{1 \times (0.0281\text{V})(96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1})}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times 298\text{K}}$$

$$= 1.0945$$

$$K^{\ominus}_a = 2.988$$

(3) 设平衡时 $Ag^+$ 的浓度为 $x\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。



$$Fe^{2+} + Ag^{+} \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}$$

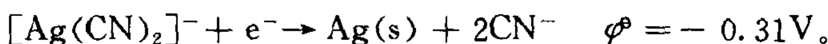
$t = 0 \qquad 0 \qquad 0 \qquad 0.05\,mol \cdot kg^{-1}$

$t = t_e \qquad x \qquad x \qquad (0.05 - x)\,mol \cdot kg^{-1}$

$$K_a^{\ominus} = \frac{(0.05 - x)\,mol \cdot kg^{-1}/m^{\ominus}}{(x/m^{\ominus})^2} = 2.988$$

$$[Ag^+] = x = 0.0442\,mol \cdot kg^{-1}$$

11. 试设计合适的电池判断在 298K 时，将金属银插在碱溶液中，在通常的空气中银是否会被氧化?（空气中氧气分压为 $0.21 \times p^{\ominus}$）。如果在溶液中加入大量的 $CN^-$，情况又怎样?已知：

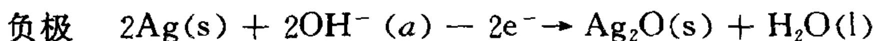


$$[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightarrow Ag(s) + 2CN^- \qquad \varphi^{\ominus} = -0.31V。$$

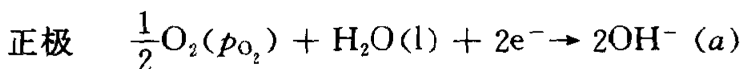
**解**　在碱性溶液中，氧气和银可组成如下电池



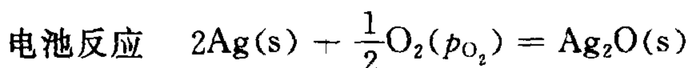
$$Ag(s) + Ag_2O(s)|OH^-(a)|O_2(p_{O_2}),Pt$$



负极　$2Ag(s) + 2OH^-(a) - 2e^- \rightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l)$



正极　$\frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-(a)$



电池反应　$2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) = Ag_2O(s)$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{O_2}^{1/2}}$$

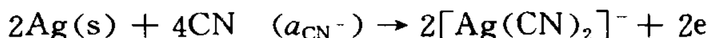
$$= \varphi^{\ominus}_{O_2,OH^-} - \varphi^{\ominus}_{Ag_2O,Ag,OH^-} - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \left[0.401 - 0.344 - \frac{0.05915}{2}\lg(0.21)^{-\frac{1}{2}}\right]V$$

$$= 0.0470V$$

电动势 $E$ 大于零，电池是自发的，说明 Ag 在碱性溶液中，会被空气中的氧气氧化，但趋势不大。开始生成的 $Ag_2O$ 覆盖在 Ag 的表面，阻止 Ag 被进一步腐蚀。

当加入大量的 $CN^-$ 以后，负极反应为



$$2Ag(s) + 4CN^{-}(a_{CN^-}) \rightarrow 2[Ag(CN)_2]^- + 2e$$

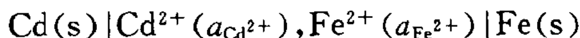
由于该反应的 $\varphi^\ominus$ 值为 $-0.31V$，代入电动势 $E$ 的计算公式所得的 $E$ 值一定会比原来的大得多，所以这样反应的趋势大，这时 Ag 被氧化成 $[Ag(CN)_2]^-$，而不是生成 $Ag_2O$。

**12.** 在 298K 时，分别用金属 Fe 和 Cd 插入下述溶液中，组成电池，试判断何种金属首先被氧化？

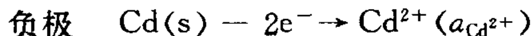
(1) 溶液中含 $Fe^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的浓度都是 $0.1mol \cdot kg^{-1}$；

(2) 溶液中含 $Fe^{2+}$ $0.1mol \cdot kg^{-1}$，$Cd^{2+}$ 为 $0.0036mol \cdot kg^{-1}$。

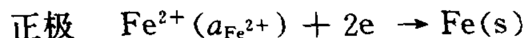
**解** 设所有的活度系数均为 1，金属 Fe 和 Cd 与所给溶液组成如下电池



$$Cd(s)|Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})|Fe(s)$$



负极 $Cd(s) - 2e^- \rightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})$



正极 $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$



电池反应 $Cd(s) + Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) = Fe(s) + Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})$

(1) 这时电池的电动势为

$$E = \varphi^\ominus_{Fe^{2+},Fe} - \varphi^\ominus_{Cd^{2+},Cd} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= (-0.4402 + 0.4029)V = -0.0383V$$

$E < 0$，说明电池是非自发的，实际反应是 Fe(s) 被氧化成 $Fe^{2+}$，而 $Cd^{2+}$ 被还原成 Cd(s)。

(2) 这时电池的电动势为

$$E = \left(-0.0383 - \frac{0.05915}{2}\lg\frac{0.0036}{0.1}\right)V$$

$$= 0.0054V$$

$E > 0$，说明电池是自发的，实际反应是 Cd(s) 被氧化成 $Cd^{2+}$，而 $Fe^{2+}$ 被还原成 Fe(s)。

**13.** 在 298K 时，试从标准生成吉布斯自由能计算下述电池的电动势



$$Ag(s) + AgCl(s)|NaCl(a=1)|Hg_2Cl_2(s) + Hg(l)$$

已知 $AgCl(s)$ 和 $Hg_2Cl_2(s)$ 的标准生成吉布斯自由能分别为 $-109.57$ 和 $-210.35 kJ \cdot mol^{-1}$。

**解** 负极 $Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-}) - e^- \rightarrow AgCl(s)$

正极 $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \rightarrow Hg(l) + Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) = AgCl(s) + Hg(l)$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(AgCl(s)) - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2(s))$$

$$= \left(-109.57 + \frac{1}{2} \times 210.35\right) kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= -4.395 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$E = E^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{4395 J \cdot mol^{-1}}{1 \times 96500 C \cdot mol^{-1}}$$

$$= 0.04554 V$$

**14.** 根据下列在 298K 和 $p^\ominus$ 下的数据，计算 $HgO(s)$ 在该温度时的离解压。

(1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265V$

$Pt, H_2(p^\ominus) | NaOH(a = 1) | HgO(s) + Hg(l)$

(2) $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = H_2O(l)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -285.85 kJ \cdot mol^{-1}$$

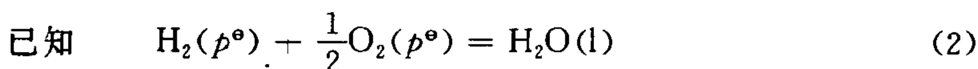
(3) 298K 时下列物质的摩尔熵值

| 化合物 | $HgO(s)$ | $O_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $Hg(l)$ | $H_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $S_m^\ominus / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ | 73.22 | 205.1 | 70.08 | 77.4 | 130.7 |

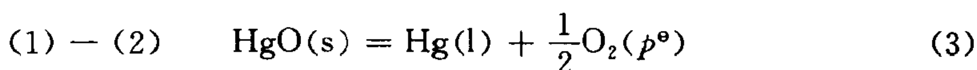
**解** 负极 $H_2(p^\ominus) + 2OH^-(aq) - 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

正极 $HgO(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-(aq)$

电池反应 $H_2(p^\ominus) + HgO(s) = Hg(l) + H_2O(l)$ (1)



已知 $$H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = H_2O(l) \qquad (2)$$



(1) − (2) $$HgO(s) = Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \qquad (3)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zEF$$
$$= -2 \times (96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})(0.9265\text{V})$$
$$= -178.81\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r H_m^\ominus(2) - T\Delta_r S_m^\ominus(2)$$
$$= \left[-285.85 - 298 \times \left(70.08 - 130.7 - \frac{205.1}{2}\right) \times 10^{-3}\right]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -237.22\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = (-178.81 + 237.22)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 58.42\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(3)}{RT}$$
$$= \frac{-58420\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}$$
$$= -23.5795$$

$$K^\ominus = 5.748 \times 10^{-11}$$

$$K^\ominus = (p_{O_2}/p^\ominus)^{1/2}$$

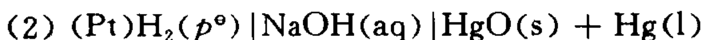
$$p_{O_2} = (K^\ominus)^2 \times p^\ominus$$
$$= (5.748 \times 10^{-11})^2 \times 101.325\text{kPa}$$
$$= 3.348 \times 10^{-19}\text{kPa}$$

***15.** 在 273 ～ 318K 范围内，下述电池的电动势与温度的关系可由所列公式表示：



(1) $Cu + Cu_2O(s)|NaOH(aq)|HgO(s) + Hg(l)$

$$E = [461.7 - 0.144(T/\text{K} - 298) + 0.00014(T/\text{K} - 298)^2]\text{mV}$$

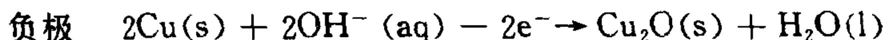


(2) $(Pt)H_2(p^\ominus)|NaOH(aq)|HgO(s)+Hg(l)$

$$E=[925.65-0.2948(T/K-298)+0.00049(T/K-298)^2]mV$$

已知 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus=-285.85kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G_m^\ominus=-237.19kJ\cdot mol^{-1}$，试分别计算 HgO 和 $Cu_2O$ 在 298K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值。

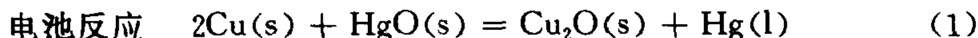
**解**　电池(1)的电池反应为



负极　$2Cu(s)+2OH^-(aq)-2e^-\rightarrow Cu_2O(s)+H_2O(l)$



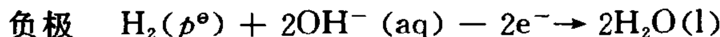
正极　$HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\rightarrow Hg(l)+2OH^-(aq)$



电池反应　$2Cu(s)+HgO(s)=Cu_2O(s)+Hg(l)$　(1)

在 298K 时，$E_1=461.7mV$。

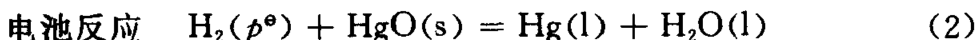
电池(2)的反应为



负极　$H_2(p^\ominus)+2OH^-(aq)-2e^-\rightarrow 2H_2O(l)$

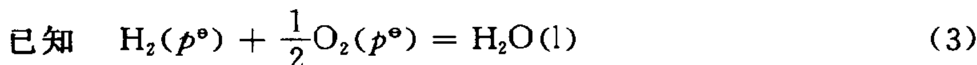


正极　$HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\rightarrow Hg(l)+2OH^-(aq)$

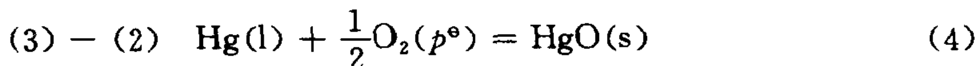


电池反应　$H_2(p^\ominus)+HgO(s)=Hg(l)+H_2O(l)$　(2)

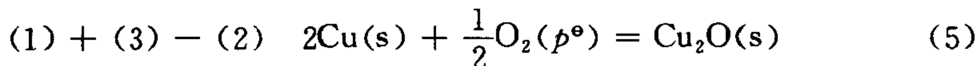
在 298K 时，$E_2=925.65mV$。



已知　$H_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)=H_2O(l)$　(3)



(3) − (2)　$Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)=HgO(s)$　(4)



(1) + (3) − (2)　$2Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)=Cu_2O(s)$　(5)

$$\Delta_r G_m^\ominus(1)=-zE_1F=-2\times(0.4617V)(96500C\cdot mol^{-1})$$
$$=-89.108kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m(1)=zF\left(\frac{\partial E_1}{\partial T}\right)_p$$
$$=2\times(96500C\cdot mol^{-1})(-0.144\times10^{-3}V\cdot K^{-1})$$
$$=-0.02779kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(1)=\Delta_r G_m^\ominus(1)+T\Delta_r S_m(1)$$

$$= [-89.108 + 298 \times (-0.02779)]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -97.39\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m(2) = -zE_2F = -2 \times (925.65 \times 10^{-3}\text{V}) \times (96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -178.65\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m(2) = zF\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_p$$

$$= 2 \times (96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})(-0.2948 \times 10^{-3}\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -0.0569\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(2) = \Delta_r G_m(2) + T\Delta_r S_m(2)$$

$$= [-178.65 + 298 \times (-0.0569)]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -195.60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知 $\Delta_r G_m(3) = -237.19\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m(3) = -285.85\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO}) = \Delta_r G_m(4) = \Delta_r G_m(3) - \Delta_r G_m(2)$$

$$= (-237.19 + 178.65)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -58.54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO}) = \Delta_r H_m(4)$$

$$= \Delta_r H_m(3) - \Delta_r H_m(2)$$

$$= (-285.85 + 195.60)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -90.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}) = \Delta_r G_m(5)$$

$$= \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(3) - \Delta_r G_m(2)$$

$$= (-89.108 - 237.19 + 178.65)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -147.65\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}) = \Delta_r H_m(5)$$

$$= \Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(3) - \Delta_r H_m(2)$$

$$= (-97.39 - 285.85 + 195.60)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -187.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**16.** 298K 时，$10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 HCl 水溶液中 HCl 的分压分别为 560 和 18.7Pa，试计算下述两电池的电动势的差值。

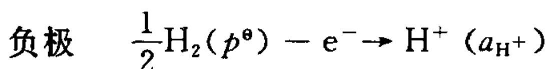


$(\text{Pt})H_2(p^\ominus)|\text{HCl}(10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|Cl_2(p^\ominus)(\text{Pt})$

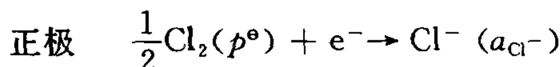


$(\text{Pt})H_2(p^\ominus)|\text{HCl}(6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|Cl_2(p^\ominus)(\text{Pt})$

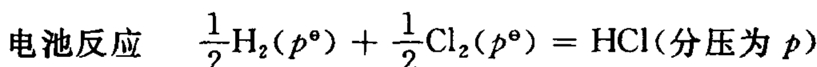
**解** 电池反应为



负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \rightarrow H^+\ (a_{H^+})$

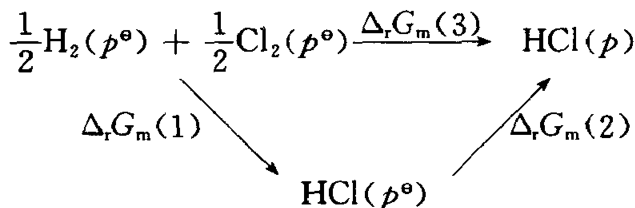


正极 $\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) + e^- \rightarrow Cl^-\ (a_{Cl^-})$



电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) = \text{HCl}(分压为\ p)$

利用状态函数的性质



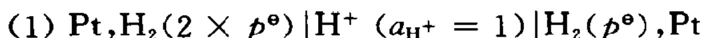
$$\Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2)$$
$$= -zE^\ominus F + RT\ln p/p^\ominus$$

对于不同浓度的 HCl 溶液，HCl 的分压 $p$ 是不同的，设 HCl 浓度为 $10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的分压分别为 $p_1 = 560\text{Pa}$ 和 $p_2 = 18.7\text{Pa}$，则两种情况下 $\Delta_r G_m(3)$ 的差值 $\Delta_r G_m$ 为

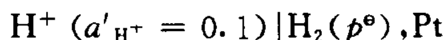
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m(3, 10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) - \Delta_r G_m(3, 6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$
$$= RT\ln p_1/p_2 = RT\ln 560/18.7$$
$$= 8.422\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

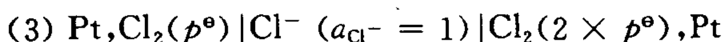
$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{-8.422\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\times 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}$$
$$= -0.0873\text{V}$$

17. 写出下列浓差电池的电池反应，并计算在 298K 时的电动势。

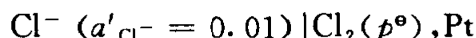

(1) $Pt, H_2(2\times p^{\ominus})|H^+(a_{H^+}=1)|H_2(p^{\ominus}), Pt$

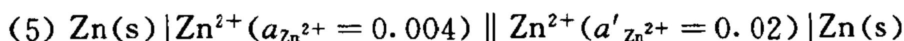

(2) $Pt, H_2(p^{\ominus})|H^+(a_{H^+}=0.01)\|$

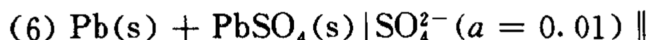

$H^+(a'_{H^+}=0.1)|H_2(p^{\ominus}), Pt$


(3) $Pt, Cl_2(p^{\ominus})|Cl^-(a_{Cl^-}=1)|Cl_2(2\times p^{\ominus}), Pt$


(4) $Pt, Cl_2(p^{\ominus})|Cl^-(a_{Cl^-}=0.1)\|$

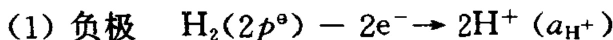

$Cl^-(a'_{Cl^-}=0.01)|Cl_2(p^{\ominus}), Pt$

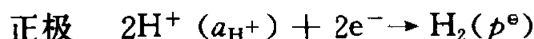

(5) $Zn(s)|Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}=0.004)\|Zn^{2+}(a'_{Zn^{2+}}=0.02)|Zn(s)$

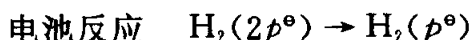

(6) $Pb(s)+PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(a=0.01)\|$


$SO_4^{2-}(a'=0.001)|PbSO_4(s)+Pb(s)$

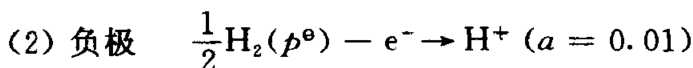
**解**　浓差电池的 $E^{\ominus}=0$，先写出电池反应，再计算电池的电动势就不会搞错。

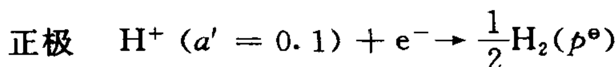

(1) 负极　$H_2(2p^{\ominus})-2e^-\rightarrow 2H^+(a_{H^+})$

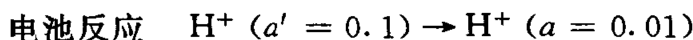

正极　$2H^+(a_{H^+})+2e^-\rightarrow H_2(p^{\ominus})$


电池反应　$H_2(2p^{\ominus})\rightarrow H_2(p^{\ominus})$

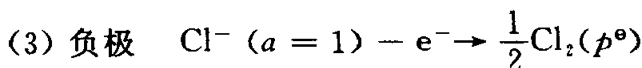
$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{2}=0.00890V$$

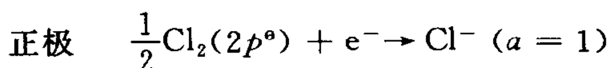

(2) 负极　$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})-e^-\rightarrow H^+(a=0.01)$

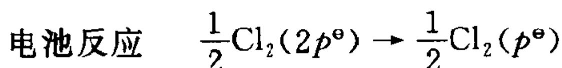

正极　$H^+(a'=0.1)+e^-\rightarrow\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$


电池反应　$H^+(a'=0.1)\rightarrow H^+(a=0.01)$

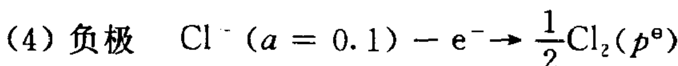
$$E=-\frac{RT}{F}\ln\frac{0.01}{0.1}=0.0591V$$

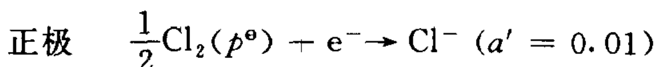

(3) 负极　$Cl^-(a=1)-e^-\rightarrow\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})$

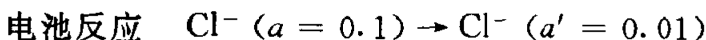

正极　$\frac{1}{2}Cl_2(2p^{\ominus})+e^-\rightarrow Cl^-(a=1)$


电池反应　$\frac{1}{2}Cl_2(2p^{\ominus})\rightarrow\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})$

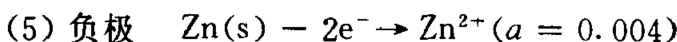
$$E=-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}=0.0089\text{V}$$


(4) 负极　$Cl^-(a=0.1)-e^-\rightarrow\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)$

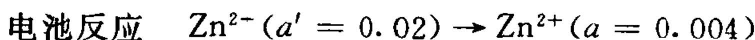

正极　$\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)+e^-\rightarrow Cl^-(a'=0.01)$


电池反应　$Cl^-(a=0.1)\rightarrow Cl^-(a'=0.01)$

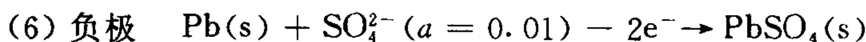
$$E=-\frac{RT}{F}\ln\frac{0.01}{0.1}=0.0591\text{V}$$


(5) 负极　$Zn(s)-2e^-\rightarrow Zn^{2+}(a=0.004)$

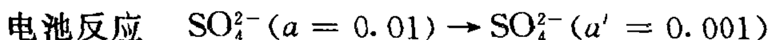

正极　$Zn^{2+}(a'=0.02)+2e^-\rightarrow Zn(s)$


电池反应　$Zn^{2+}(a'=0.02)\rightarrow Zn^{2+}(a=0.004)$

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{0.004}{0.02}=0.0207\text{V}$$

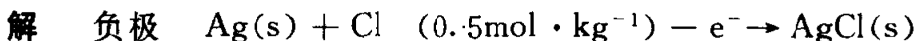

(6) 负极　$Pb(s)+SO_4^{2-}(a=0.01)-2e^-\rightarrow PbSO_4(s)$

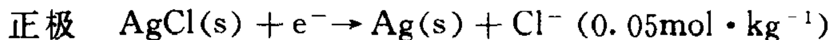

正极　$PbSO_4(s)+2e^-\rightarrow Pb(s)+SO_4^{2-}(a'=0.001)$

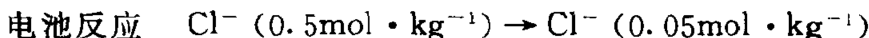

电池反应　$SO_4^{2-}(a=0.01)\rightarrow SO_4^{2-}(a'=0.001)$

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{0.001}{0.01}=0.0296\text{V}$$

**18.** 已知 298K 时下述电池的实测电动势为 0.0536V，$Ag+AgCl(s)|KCl(0.5mol\cdot kg^{-1})\|KCl(0.05mol\cdot kg^{-1})|AgCl+Ag(s)$ 在 0.5 和 $0.05mol\cdot kg^{-1}$ 的 KCl 溶液中 $\gamma_\pm$ 值分别为 0.649 和 0.812，计算 $Cl^-$ 的迁移数。


**解**　负极　$Ag(s)+Cl^-(0.5mol\cdot kg^{-1})-e^-\rightarrow AgCl(s)$


正极　$AgCl(s)+e^-\rightarrow Ag(s)+Cl^-(0.05mol\cdot kg^{-1})$


电池反应　$Cl^-(0.5mol\cdot kg^{-1})\rightarrow Cl^-(0.05mol\cdot kg^{-1})$

浓差电池的电动势计算值 $E_c$ 为

$$E_c=-\frac{RT}{F}\ln\frac{0.05\times0.812}{0.5\times0.649}$$
$$=0.0534\text{V}$$

实验测出的电动势 $E$ 是浓差电势 $E_c$ 和液接电势 $E_j$ 之和，即

$E = E_c + E_j$,所以

$$E_j = E - E_c = (0.0536 - 0.0534)\text{V} = 0.0002\text{V}$$

$$E_j = (1 - 2t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{0.5 \times 0.649}{0.05 \times 0.812}$$

解得 $t_- = 0.498$

**19.** 298K 时,在 0.01 和 0.1mol · kg$^{-1}$ 的 NaCl 溶液中,$Na^+$ 的平均迁移数是 0.389。而在 0.01 和 0.1mol · kg$^{-1}$ 的 $K_2SO_4$ 溶液中,$K^+$ 的平均迁移数是 0.487。试计算在 298K 时,下列各液体间的液接电势,设活度系数均为 1。

(1) NaCl(0.1mol · kg$^{-1}$)|NaCl(0.01mol · kg$^{-1}$);

(2) $K_2SO_4$(0.1mol · kg$^{-1}$)|$K_2SO_4$(0.01mol · kg$^{-1}$)。

**解** (1) $E_j = (t_+ - t_-) \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{m_{左}}{m_{右}}$

$$= [0.389 - (1 - 0.389)] \frac{RT}{F} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$= -0.0131\text{V}$$

(2) $E_j = \left(\dfrac{t_+}{z_+} - \dfrac{t_-}{z_-}\right) \dfrac{RT}{F} \ln \dfrac{m_{左}}{m_{右}}$

$$= \left[\frac{0.487}{1} - \frac{(1 - 0.487)}{2}\right] \frac{RT}{F} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$$= 0.0136\text{V}$$

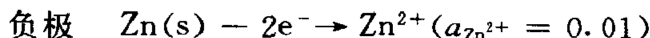
**20.** 在 298K 时,测得下述电池的 $E$ 为 0.695V。

$Zn(s)|Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 0.01) \| H^+(a_{H^+} = 0.02)|H_2(p_{H_2})$,Pt 通入 $H_2(g)$ 时,液面上总压为100.5kPa,这时水的饱和蒸气压为 3.20kPa,并已知液接电势为 $-0.030$V,求锌电极的 $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn}$。设氢气为理想气体。

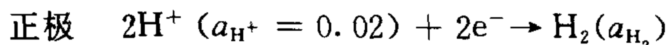
**解** 在液面上 $H_2(g)$ 的分压应为总压与水的饱和蒸气压之差,所以 $H_2(g)$ 的活度为

$$a_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p^{\ominus}} = \frac{(100.5 - 3.20)\text{kPa}}{101.325\text{kPa}}$$

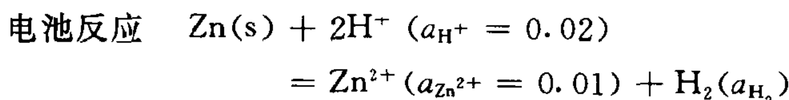
$$= 0.960$$



负极　$Zn(s) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 0.01)$



正极　$2H^+ (a_{H^+} = 0.02) + 2e^- \rightarrow H_2(a_{H_2})$



电池反应　$Zn(s) + 2H^+ (a_{H^+} = 0.02)$

$$= Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 0.01) + H_2(a_{H_2})$$

$$E = (\varphi^{\ominus}_{H^+,H_2} - \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}a_{H_2}}{a^2_{H^+}}$$

$$= - \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{0.01 \times 0.960}{(0.02)^2}$$

又知 $E = E_{实测} - E_j = 0.695V - (-0.030V)$

$$= 0.725V$$

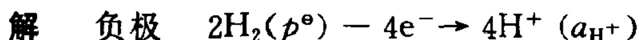
代入上面 $E$ 的计算式即可解得 $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} = -0.7658V$。

**21.** 已知 298K 时 $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$ 反应的平衡常数为 $9.7 \times 10^{-81}$，这时 $H_2O$ 的饱和蒸气压为 3200Pa，试求 298K 时下述电池的电动势 $E$。

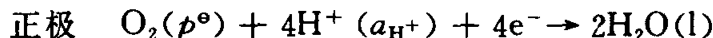


$Pt, H_2(p^{\ominus}) | H_2SO_4(0.01mol \cdot kg^{-1}) | O_2(p^{\ominus}), Pt$

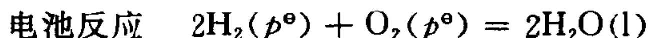
(298K 时的平衡常数是根据高温下的数据间接求出的。由于氧电极上的电极反应不易达到平衡，不能测出 $E$ 的精确值，所以可通过上法来计算 $E$ 值)



**解**　负极　$2H_2(p^{\ominus}) - 4e^- \rightarrow 4H^+ (a_{H^+})$



正极　$O_2(p^{\ominus}) + 4H^+ (a_{H^+}) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$



电池反应　$2H_2(p^{\ominus}) + O_2(p^{\ominus}) = 2H_2O(l)$

因电池反应恰好与已知的水汽的分解反应相反，所以根据化学反应等温式有如下关系

$$\Delta_r G_m(电池) = -\Delta_r G_m(分解) = RT\ln K_a - RT\ln Q_a$$

$$= RT\ln(9.7 \times 10^{-81}) -$$

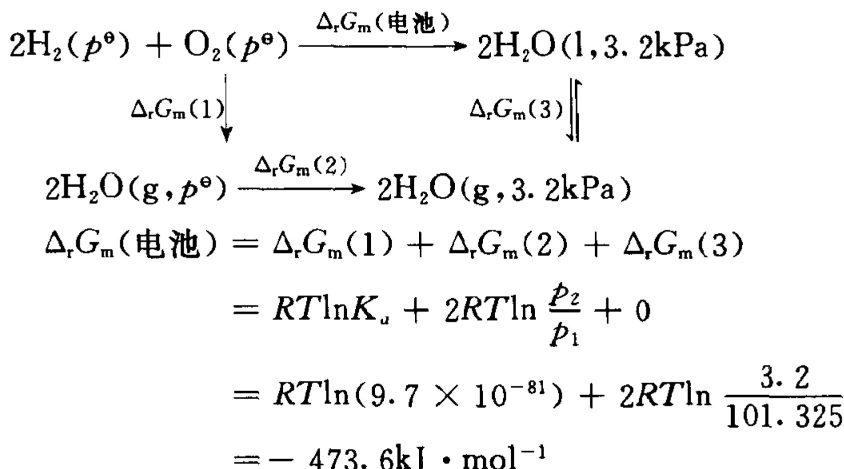
$$RT\ln\left[\frac{1}{(3.2/101.325)^2}\right]$$

$$= -473.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E = \frac{-\Delta_r G_m(\text{电池})}{zF} = \frac{473600\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{4\times 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= 1.227\text{V}$$

如果用下面的方法,原理是一样的,可能更清楚些。




$$\Delta_r G_m(\text{电池}) = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2) + \Delta_r G_m(3)$$

$$= RT\ln K_a + 2RT\ln\frac{p_2}{p_1} + 0$$

$$= RT\ln(9.7\times 10^{-81}) + 2RT\ln\frac{3.2}{101.325}$$

$$= -473.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同上,可求得 $E = 1.227\text{V}$。

**22.** 计算 298K 时下述电池的电动势 $E$。

$Pb(s) + PbCl_2(s)|HCl(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|H_2(0.1\times p^\ominus), Pt$

已知 $\varphi^\ominus_{Pb^{2+},Pb} = -0.126\text{V}$,298K 时,$PbCl_2(s)$ 在水中饱和溶液的浓度为 $0.039\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。设活度系数均等于 1。

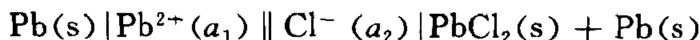
**解** 负极 $Pb(s) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) - 2e^- \rightarrow PbCl_2(s)$

正极 $2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \rightarrow H_2(a_{H_2})$

电池反应 $Pb(s) + 2H^+(a_{H^+}) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) = H_2(a_{H_2}) + PbCl_2(s)$

$$E = (\varphi^\ominus_{H^+,H_2} - \varphi^\ominus_{PbCl_2,Pb,Cl^-}) - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{H_2}}{a^2_{H^+}a^2_{Cl^-}}$$

在计算 $E$ 时,需要 $\varphi^\ominus_{PbCl_2,Pb,Cl^-}$ 的数值,这要通过设计电池,用 $PbCl_2$ 的溶度积数据求算。设计的电池为



$$Pb(s)|Pb^{2+}(a_1)\|Cl^-(a_2)|PbCl_2(s) + Pb(s)$$

负极　$Pb(s) - 2e^- \rightarrow Pb^{2+}(a_1)$

正极　$PbCl_2(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + 2Cl^-(a_2)$

电池反应　$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(a_1) + 2Cl^-(a_2)$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{PbCl_2,Pb,Cl^-} - \varphi^\ominus_{Pb^{2+},Pb} = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}$$

$$= \frac{RT}{2F}\ln[0.039(2 \times 0.039)^2]$$

$$= -0.1071V$$

$$\varphi^\ominus_{PbCl_2,Pb,Cl^-} = E^\ominus + \varphi^\ominus_{Pb^{2+},Pb} = (-0.1071 - 0.126)V$$

$$= -0.2331V$$

所以　$$E = 0.2331V - \frac{RT}{2F}\ln\frac{0.1}{(0.1)^2 \times (0.1)^2}$$

$$= 0.1445V$$

**23.** 已知 298K 时下述电池的电动势 $E = 0.372V$，

$Cu(s)|Cu(Ac)_2(0.1mol \cdot kg^{-1})|AgAc(s) + Ag(s)$

温度升至 308K 时，$E = 0.374V$，又知 298K 时，$\varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} = 0.799V$，$\varphi^\ominus_{Cu^{2+},Cu} = 0.337V$，

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 298K 时，当电池可逆地输出 2mol 电子的电量时，求电池反应的 $\Delta_rG_m$、$\Delta_rH_m$ 和 $\Delta_rS_m$。设电动势 $E$ 随 $T$ 的变化率有定值。

(3) 求醋酸银 AgAc(s) 的溶度积 $K_{sp}$，设活度系数均为 1。

**解**　(1) 负极　$Cu(s) - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})$

正极　$2AgAc(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-})$

电池反应　$Cu(s) + 2AgAc(s)$

$= Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) + 2Ag(s)$。

(2) $$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{0.002V}{(308-298)K} = 0.0002V \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_rG_m = -zEF = -2 \times (0.372V) \times (96500C \cdot mol^{-1})$$

$$= -71.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$= 2\times(96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1})\times(0.0002\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$$

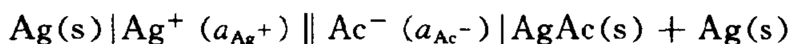
$$= 38.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$

$$= -71.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 298\text{K}\times(38.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= -60.29\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 为了求 AgAc(s) 的 $K_{sp}$ 需设计如下电池



$$\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+})\|\text{Ac}^-(a_{\text{Ac}^-})|\text{AgAc(s)}+\text{Ag(s)}$$

其电池反应为 $\text{AgAc(s)} = \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) + \text{Ac}^-(a_{\text{Ac}^-})$

$$E^\ominus = \frac{RT}{F}\ln K_{sp} = \varphi^\ominus_{\text{AgAc,Ag,Ac}^-} - \varphi^\ominus_{\text{Ag}^+,\text{Ag}}$$

要计算 $K_{sp}$ 还需知道 $\varphi^\ominus_{\text{AgAc,Ag,Ac}^-}$ 的数值，这可从已知的电池的 $E$ 值进行计算，从(1) 的电池反应可知 $E$ 的计算式为

$$E = (\varphi^\ominus_{\text{AgAc,Ag,Ac}^-} - \varphi^\ominus_{\text{Cu}^{2+},\text{Cu}}) - \frac{RT}{zF}\ln(a_{\text{Cu}^{2+}}a^2_{\text{Ac}^-})$$

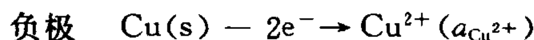
$$0.372\text{V} = (\varphi^\ominus_{\text{AgAc,Ag,Ac}^-} - 0.337\text{V}) - \frac{RT}{2F}\ln[0.1\times(0.2)^2]$$

$$\varphi^\ominus_{\text{AgAc,Ag,Ac}^-} = 0.638\text{V}$$

$$\frac{RT}{F}\ln K_{sp} = 0.638\text{V} - 0.799\text{V} = -0.161\text{V}$$

$$K_{sp} = 1.89\times10^{-3}$$

(3) 的另一种解法为：由已知电动势为 0.372V 的电池，其电极反应中就引入 $K_{sp}$，即



负极　$\text{Cu(s)} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}(a_{\text{Cu}^{2+}})$



正极　$2\text{Ag}^+(K_{sp}/a_{\text{Ac}^-}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)}$

$$E = \varphi(\text{Ag}^+,\text{Ag}) - \varphi(\text{Cu}^{2+},\text{Cu}) = 0.372\text{V}$$

$$0.372\text{V} = \left[\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+,\text{Ag}) + \frac{RT}{zF}\ln(K_{sp}/a_{\text{Ac}^-})^2\right] - \left[\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+},\text{Cu}) + \frac{RT}{2F}\ln a_{\text{Cu}^{2+}}\right]$$

$$= \left[0.799\text{V} + \frac{RT}{F}\ln(K_{sp}/0.2)^2\right] - \left[0.337 + \frac{RT}{2F}\ln 0.1\right]$$

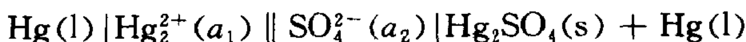
解得 $K_{sp} = 1.89 \times 10^{-3}$

**24.** 已知 298K 时，电极 $Hg_2^{2+}(a = 1)|Hg(l)$ 的标准还原电极电势为 0.789V，$Hg_2SO_4(s)$ 的活度积 $K_{ap} = 8.2 \times 10^{-7}$，试求下面电极的 $\varphi^{\ominus}$ 值。



$SO_4^{2-}(a = 1)|Hg_2SO_4(s) + Hg(l)$

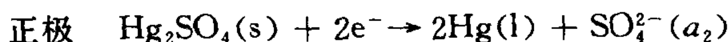
**解**　设计如下电池



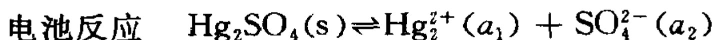
$Hg(l)|Hg_2^{2+}(a_1) \| SO_4^{2-}(a_2)|Hg_2SO_4(s) + Hg(l)$



负极　$2Hg(l) - 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(a_1)$



正极　$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}(a_2)$



电池反应　$Hg_2SO_4(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(a_1) + SO_4^{2-}(a_2)$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Hg_2SO_4,Hg,SO_4^{2-}} - \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+},Hg} = \frac{RT}{zF}\ln K_{ap}$$

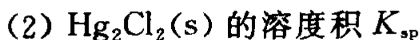
$$= \frac{RT}{2F}\ln(8.2 \times 10^{-7}) = -0.180\text{V}$$

$$\varphi^{\ominus}_{Hg_2SO_4,Hg,SO_4^{2-}} = (-0.180 + 0.789)\text{V} = 0.609\text{V}$$

**25.** 试设计合适的电池用电动势法测定下列各热力学函数值（设温度均为 298K），要求写出电池的表示式和列出所求函数的计算式。



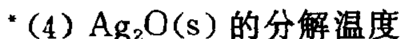
(1) $Ag(s) + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ag^+ + Fe^{2+}$ 的平衡常数 $K^{\ominus}$



(2) $Hg_2Cl_2(s)$ 的溶度积 $K_{sp}$



(3) $HBr(0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$

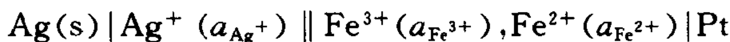


*(4) $Ag_2O(s)$ 的分解温度

(5) $H_2O(l)$ 的标准生成吉布斯自由能

*(6) 弱酸 HA 的离解常数

**解** (1) 所设计的电池为



$$Ag(s)|Ag^+(a_{Ag^+})\|Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}),Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})|Pt$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$$

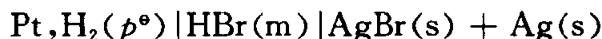
(2) 所设计的电池为



$$Hg(l)|Hg_2^{2+}(a_1)\|Cl^-(a_2)|Hg_2Cl_2(s)+Hg(l)$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Hg_2Cl_2,Hg,Cl^-} - \varphi^\ominus_{Hg_2^{2+},Hg} = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}$$

(3) 所设计的电池为



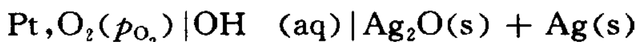
$$Pt,H_2(p^\ominus)|HBr(m)|AgBr(s)+Ag(s)$$

电池反应为 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AgBr(s) = H^+(a_{H^+}) + Br^-(a_{Br^-}) + Ag(s)$

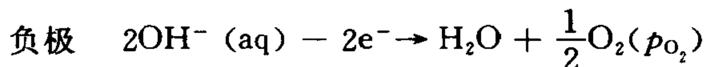
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}a_{Br^-}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

$$= E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\gamma_\pm^2\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

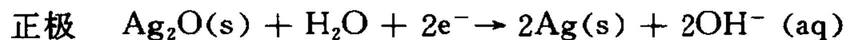
(4) 所设计的电池为



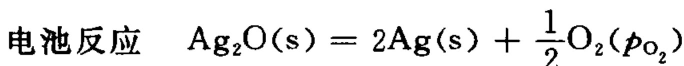
$$Pt,O_2(p_{O_2})|OH^-(aq)|Ag_2O(s)+Ag(s)$$



负极 $2OH^-(aq) - 2e^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2})$



正极 $Ag_2O(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$



电池反应 $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Ag_2O,Ag,OH^-} - \varphi^\ominus_{O_2,OH^-}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

根据电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 值可计算得到在 298K 时的 $\Delta_rS_m^\ominus$ 和 $\Delta_rH_m^\ominus$，运用化学平衡一章中的近似计算公式，

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$

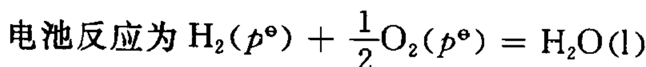
$$= -RT\ln K_p = -RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}$$

测出 $O_2$ 的压力和假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的值不随温度而变化可近似计算出 $Ag_2O$ 的分解温度。

(5) 所设计的电池为



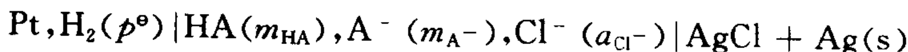
$$\text{Pt}, H_2(p^\ominus)|H^+ \text{（或} OH^-\text{）(aq)}|O_2(p^\ominus), \text{Pt}$$



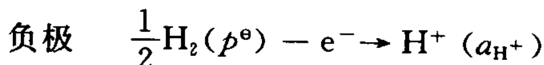
电池反应为 $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = H_2O(l)$

$$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O) = \Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

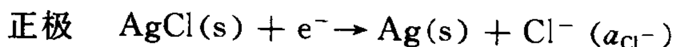
(6) 所设计的电池为



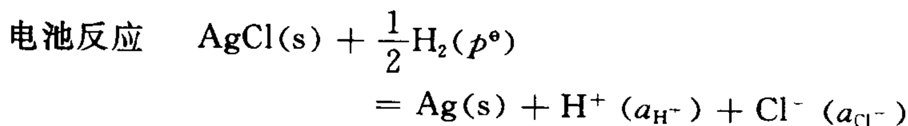
$$\text{Pt}, H_2(p^\ominus)|HA(m_{HA}), A^-(m_{A^-}), Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl + Ag(s)$$



负极　$\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \to H^+(a_{H^+})$



正极　$AgCl(s) + e^- \to Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$



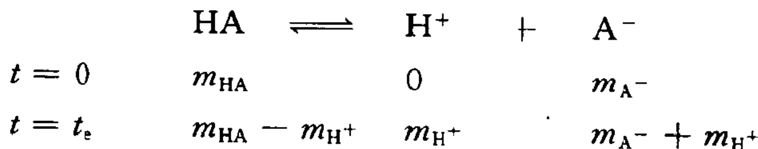
电池反应　$AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$

$$= Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

由于 $a_{H_2}$、$a_{Cl^-}$ 及 $E^\ominus$ 均为已知，测出电动势 $E$ 的值就可计算出 $a_{H^+}$，设活度系数为 1，$a_{H^+} = \frac{m_{H^+}}{m^\ominus}$。

弱酸 HA 的电离平衡为

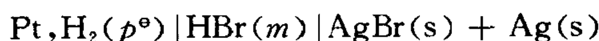


| | $HA$ | $\rightleftharpoons$ | $H^+$ | + | $A^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $m_{HA}$ | | $0$ | | $m_{A^-}$ |
| $t = t_e$ | $m_{HA} - m_{H^+}$ | | $m_{H^+}$ | | $m_{A^-} + m_{H^+}$ |

设活度系数均为 1，则

$$K_a(\text{HA}) = \frac{a_{H^+}a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{\frac{m_{H^+}}{m^\ominus} \times \frac{m_{A^-} + m_{H^+}}{m^\ominus}}{\frac{m_{HA} - m_{H^+}}{m^\ominus}}$$

**26.** 293K 时测得电池



$$\text{Pt}, H_2(p^\ominus)|\text{HBr}(m)|\text{AgBr(s)} + \text{Ag(s)}$$

的电动势 $E$ 与 HBr 浓度的关系如下：

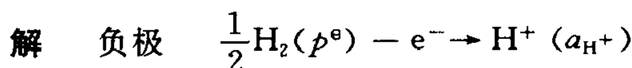
| $m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 |
|---|---|---|---|---|
| $E/\text{V}$ | 0.3127 | 0.2786 | 0.2340 | 0.2005 |

试计算：

(1) 电极 $\text{Br}^-(a_{Br^-})|\text{AgBr(s)} + \text{Ag(s)}$ 的标准电极电势 $\varphi^\ominus$。

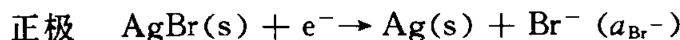
(2) 0.1mol·kg$^{-1}$ 的 HBr 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_\pm$。

**解** 负极



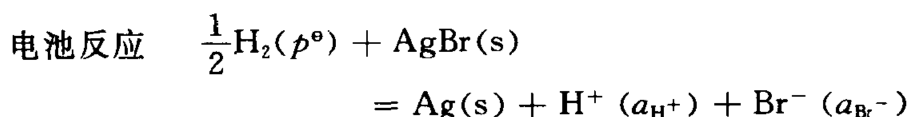
$$\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \rightarrow H^+(a_{H^+})$$

正极



$$\text{AgBr(s)} + e^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Br}^-(a_{Br^-})$$

电池反应



$$\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \text{AgBr(s)} = \text{Ag(s)} + H^+(a_{H^+}) + \text{Br}^-(a_{Br^-})$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Br^-})$$

$$= \varphi^\ominus_{\text{AgBr,Ag,Br}^-} - \frac{RT}{F}\ln\left[\gamma_\pm^2\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2\right]$$

$$= \varphi^\ominus_{\text{AgBr,Ag,Br}^-} - (0.1183\text{V})\lg\left(\frac{m}{m^\ominus}\right) - (0.1183\text{V})\lg\gamma_\pm$$

根据德拜-休克尔公式

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} = -A\sqrt{m}$$

代入上式，重排后得

$$E + (0.1183\text{V})\lg\left(\frac{m}{m^\ominus}\right) = \varphi^\ominus_{\text{AgBr,Ag,Br}^-} + (0.1183\text{V})A\sqrt{m}$$

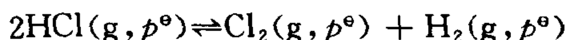
以 $E + (0.1183\text{V})\lg\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)$ 对 $\sqrt{m}$ 作图，作图数据如下：

| $m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 |
|---|---|---|---|---|
| $\sqrt{m}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{1/2}$ | 0.1 | 0.144 | 0.224 | 0.316 |
| $\left(E+0.1183\lg\frac{m}{m^{\ominus}}\right)\Big/\text{V}$ | 0.0761 | 0.0776 | 0.0801 | 0.0822 |

作图得一直线(图略),截距为0.0728V,即为$\varphi^{\ominus}_{\text{AgBr,Ag,Br}^-}$的数值。取任一组数据代入$E$的表示式,重排后得(取$m=0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的一组数据),

$$\lg\gamma_{\pm}=\frac{1}{0.1183}[0.0728-(0.2005+0.1183\lg 0.10)]$$
$$=-0.07945$$
$$\gamma_{\pm}=0.833。$$

*27. 已知298K时浓度为$7.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的HCl水溶液中,离子的平均活度系数$\gamma_{\pm}=4.66$,该溶液上方HCl(g)的平衡分压为46.40Pa,电极$Cl^-(a_{Cl^-})|Cl_2(p_{Cl_2}),Pt$的标准电极电势为1.3595V,求该温度下,下述反应的平衡常数$K^{\ominus}_a$。



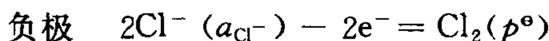
$$2HCl(g,p^{\ominus})\rightleftharpoons Cl_2(g,p^{\ominus})+H_2(g,p^{\ominus})$$

设气体为理想气体。

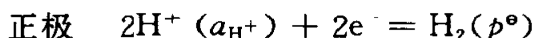
**解** 设计如下电池



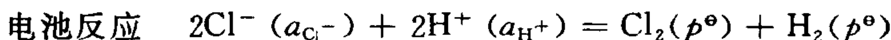
$$Pt,Cl_2(p^{\ominus})|HCl(7.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|H_2(p^{\ominus}),Pt$$



负极 $2Cl^-(a_{Cl^-})-2e^-=Cl_2(p^{\ominus})$



正极 $2H^+(a_{H^+})+2e^-=H_2(p^{\ominus})$



电池反应 $2Cl^-(a_{Cl^-})+2H^+(a_{H^+})=Cl_2(p^{\ominus})+H_2(p^{\ominus})$

$$E=(\varphi^{\ominus}_{H^+,H_2}-\varphi^{\ominus}_{Cl_2,Cl^-})-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a^2_{H^+}a^2_{Cl^-}}$$
$$=-1.3595\text{V}+\frac{RT}{2F}\ln\left(\gamma_{\pm}\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^4$$
$$=-1.3595\text{V}+\frac{RT}{2F}\ln(4.66\times 7.0)^4$$

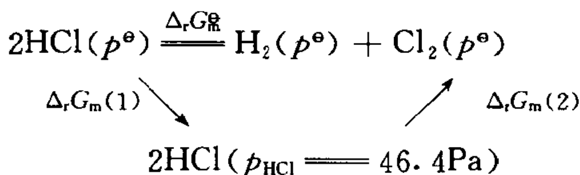
$= -1.1806\text{V}$

$\Delta_r G_m = -zEF$

$= -2 \times (-1.1806\text{V}) \times (96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$

$= 227.86\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

热力学函数 $\Delta_r G_m$ 之间有如下关系




$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2)$

$= 2 \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K} \times \ln \dfrac{46.4}{101325} +$

$227.86\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= 189.76\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\ln K^\ominus = \dfrac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \dfrac{-189760\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}$

$= -76.59$

$K^\ominus = 5.46 \times 10^{-34}$。

***28.** 对下列电池 Pt, $H_2(p_1)|HCl(m)|H_2(p_2)$, Pt

设氢气遵从的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$,

式中 $\alpha = 1.48 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,且与温度、压力无关。当氢气的压力 $p_1 = 20 \times p^\ominus, p_2 = p^\ominus$ 时,

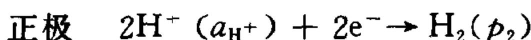
(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算电池在 298K 时的电动势。

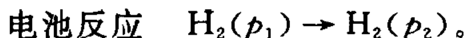
(3) 当电池可逆放电时是吸热还是放热?为什么?

(4) 若 $\alpha$ 是温度的函数,$\alpha = b - \dfrac{a}{RT}$($a,b$ 是常数),当电池输出 2mol 电子的电量时,试列出下列函数值的计算公式:$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ 和最大功 $W_{max}$。

**解** (1) 负极 $H_2(p_1) - 2e^- \rightarrow 2H^+(a_{H^+})$



正极　$2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \rightarrow H_2(p_2)$



电池反应　$H_2(p_1) \rightarrow H_2(p_2)$。

(2) 因为气体是非理想气体，可以先求出这变化过程中的 $\Delta_r G_m$ 值，再计算 $E$ 值。

$$\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{RT}{p} + \alpha \right) \mathrm{d}p$$

$$= RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$$

$$E = \frac{-\Delta_r G_m}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{\alpha}{zF}(p_1 - p_2)$$

$$= \frac{(8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})(293\mathrm{K})}{2(96500\mathrm{C \cdot mol^{-1}})} \ln \frac{20 \times p^\ominus}{p^\ominus} +$$

$$\frac{1.481 \times 10^{-5}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}}{2(96500\mathrm{C \cdot mol^{-1}})}(20 \times p^\ominus - p^\ominus)$$

$$= 0.0378\mathrm{V} + 0.000147\mathrm{V} = 0.03795\mathrm{V}$$

(2) 题的另一解法是求出该实际气体的逸度，该浓差电池的电动势计算式为

$$E = \frac{RT}{zF} \ln f_1 / f_2$$

求逸度 $f$ 的方法如下：

(a)　$$\mu = \int_{p \to 0}^{p} V_m \mathrm{d}p = \int_{p \to 0}^{p} \left( \frac{RT}{p} + \alpha \right) \mathrm{d}p$$

$$= RT \ln \frac{p}{p_{\to 0}} + \alpha(p - p_{\to 0})$$

(b)　$$\mathrm{d}\mu = RT \mathrm{d} \ln(f/p^\ominus)$$

$$\mu = RT \int_{f \to 0}^{f} \mathrm{d} \ln(f/p^\ominus) = RT \ln(f/f_{\to 0})$$

在压力很低时，$RT\ln(1/p_{\to 0}) = RT\ln(1/f_{\to 0})$

比较(a)(b) 两式可得

$$\ln f = \ln p + \frac{\alpha(p - p_{\to 0})}{RT}$$

将 $f$ 的表示式代入 $E$ 的计算式可得

$$E = \frac{RT}{zF}\left[\ln\frac{p_1}{p_2} + \frac{\alpha(p_1 - p_2)}{RT}\right]$$
$$= 0.0378\text{V} + 0.000147\text{V}$$
$$= 0.03795\text{V}$$

(3) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{zF}\ln\frac{p_1}{p_2}$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = R\ln\frac{p_1}{p_2}$$
$$= 24.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$Q_R = T\Delta_r S_m = 293\text{K}\times 24.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 7.30\text{kJ}$$

$Q_R > 0$,则电池放电时吸热。

(4) $\Delta_r S_m = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p$

$$= R\ln\frac{p_1}{p_2} - (p_2 - p_1)\frac{\partial\alpha}{\partial T}$$
$$= R\ln\frac{p_1}{p_2} - (p_2 - p_1)\frac{a}{RT^2}$$
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$
$$= RT\ln\frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1) + RT\ln\frac{p_1}{p_2} - (p_2 - p_1)\frac{a}{RT}$$
$$= \left(b - \frac{a}{RT}\right)(p_2 - p_1) - (p_2 - p_1)\frac{a}{RT}$$
$$= \left(b - \frac{2a}{RT}\right)(p_2 - p_1)$$
$$W_{max} = -\Delta_r F_m = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V + W_f$$
$$= \int_{V_1}^{V_2}\frac{RT}{(V-\alpha)}\mathrm{d}V - \Delta_r G_m$$
$$= 2RT\ln\frac{p_1}{p_2} - \alpha(p_2 - p_1)$$

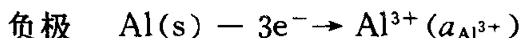
**29.** 一个原电池是由固态铝电极和固态的 Al-Zn 合金电极以及熔

融的 $AlCl_3$-NaCl 混合物作电解质形成，当铝在合金电极中的摩尔分数是 0.38，电池电动势在 653K 时为 7.43mV，试计算 Al(s) 在 Al-Zn(s) 合金中的活度。

**解** 所组成的电池为



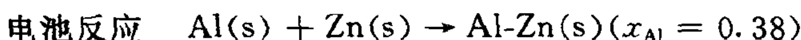
$$Al(s)|AlCl_3\text{-}NaCl(熔融)|Al\text{-}Zn(s)$$



负极 $Al(s) - 3e^- \rightarrow Al^{3+}(a_{Al^{3+}})$



正极 $Al^{3+}(a_{Al^{3+}}) + Zn(s) + 3e^- \rightarrow Al\text{-}Zn(s)$



电池反应 $Al(s) + Zn(s) \rightarrow Al\text{-}Zn(s)(x_{Al} = 0.38)$

设 Al 在 Al-Zn 合金中的活度为 $a_{Al}$，则类似于一个浓差电池，Al(s) 从纯金属($a_{Al}=1$) 到合金中的活度为 $a_{Al}$，

$$E = -\frac{RT}{zF}\ln a_{Al}$$

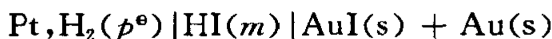
$$\ln a_{Al} = \frac{-zEF}{RT}$$

$$= \frac{-3\times(7.43\times10^{-3}\text{V})\times96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times653\text{K}}$$

$$= -0.3962$$

$$a_{Al} = 0.673$$

**30.** 在 298K 时有下述电池



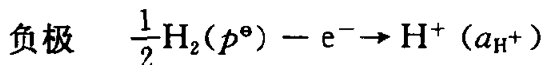
$$Pt,H_2(p^\ominus)|HI(m)|AuI(s)+Au(s)$$

已知当 HI 浓度 $m = 1\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，$E = 0.97\text{V}$；当 $m = 3.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，$E = 0.41\text{V}$，电极 $Au^+|Au(s)$ 的 $\varphi^\ominus$ 值为 1.68V，试求：

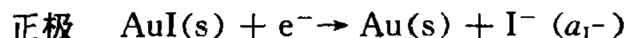
(1) HI 溶液浓度为 $3.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的 $\gamma_\pm$。

(2) AuI(s) 的活度积 $K_{ap}$。

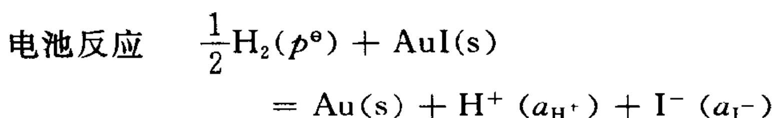
**解** (1) 该电池的反应为



负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \rightarrow H^+(a_{H^+})$



正极 $AuI(s) + e^- \rightarrow Au(s) + I^-(a_{I^-})$



电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AuI(s)$

$$= Au(s) + H^+ (a_{H^+}) + I^- (a_{I^-})$$

$$E_1 = (\varphi^\ominus_{AuI,Au,I^-} - \varphi^\ominus_{H^+,H_2}) - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}a_{I^-}$$

$$\varphi^\ominus_{AuI,Au,I^-} = E_1 + \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

在 $m = 1 \times 10^{-4}\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时，$\gamma_\pm$ 可近似等于 1，所以

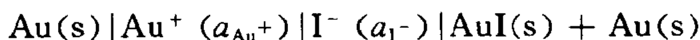
$$\varphi^\ominus_{AuI,Au,I} = 0.97\mathrm{V} + \frac{RT}{F}\ln(1 \times 10^{-4})^2 = 0.4971\mathrm{V}$$

当 $m = 3.0\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时，代入 $E_1$ 的计算公式

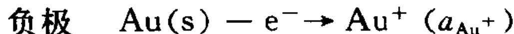
$$0.41\mathrm{V} = 0.4971\mathrm{V} - \frac{RT}{F}\ln(\gamma_\pm \times 3.0)^2$$

解得 $\gamma_\pm = 1.818$。

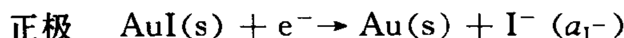
(2) 为计算 AuI 的活度积设计如下电池



$Au(s)|Au^+ (a_{Au^+})|I^- (a_{I^-})|AuI(s) + Au(s)$



负极 $Au(s) - e^- \rightarrow Au^+ (a_{Au^+})$



正极 $AuI(s) + e^- \rightarrow Au(s) + I^- (a_{I^-})$



电池反应 $AuI(s) \rightleftharpoons Au^+ (a_{Au^+}) + I^- (a_{I^-})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{AuI,Au,I^-} - \varphi^\ominus_{Au^+,Au} = (0.4971 - 1.68)\mathrm{V}$$
$$= -1.1829\mathrm{V}$$

$$\ln K_{ap} = \frac{zE^\ominus F}{RT}$$
$$= \frac{1 \times (-1.1829\mathrm{V})(96500\mathrm{C \cdot mol^{-1}})}{(8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})(298\mathrm{K})}$$
$$= -46.07$$

$$K_{ap} = 9.79 \times 10^{-21}$$

**31.** 奥格(Ogg)对下述电池



$$Hg(l)\left|\begin{matrix}\text{硝酸亚汞}(m_1)\\ HNO_3(0.1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})\end{matrix}\right\|\begin{matrix}\text{硝酸亚汞}(m_2)\\ HNO_3(0.1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})\end{matrix}\left|Hg(l)\right.$$

在 298K 维持 $m_2/m_1 = 10$ 的情形下进行了一系列测定，求得

电动势的平均值为 0.029V。试根据这些数据确定亚汞离子在溶液中是 $Hg_2^{2+}$ 还是 $Hg^+$。

**解**　负极　$z\mathrm{Hg(l)} - ze^- \rightarrow \mathrm{Hg}_z^{z+}(m_1)$

正极　$\mathrm{Hg}_z^{z+}(m_2) + ze^- \rightarrow z\mathrm{Hg(l)}$

电池反应　$\mathrm{Hg}_z^{z+}(m_2) \rightarrow \mathrm{Hg}_z^{z+}(m_1)$

$$E = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

$$z = \frac{RT}{EF}\ln\frac{m_2}{m_1}$$

$$= \frac{(8.314\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})(298\mathrm{K})}{(0.029\mathrm{V})(96500\mathrm{C\cdot mol^{-1}})}\ln 10$$

$$\approx 2$$

所以溶液中亚汞离子以 $Hg_2^{2+}$ 形式存在。

**32.** 试从下列电池导出公式

$$(\mathrm{pH})_x = (\mathrm{pH})_s + \frac{E_x - E_s}{2.303\dfrac{RT}{F}}$$

$\mathrm{Pt, H_2}(p^\ominus)\,|\,\mathrm{pH} = x$ 的未知溶液或标准缓冲溶液$(s)\,|$ 摩尔甘汞电极。

**解**　负极　$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus) - \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}})$

$$\varphi_{\mathrm{H^+,H_2}} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{H^+}}} = -\frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH}$$

$$E_s = \varphi_{甘汞} - \varphi_{\mathrm{H^+,H_2}} = \varphi_{甘汞} + \frac{2.303RT}{F}(\mathrm{pH})_s \qquad (1)$$

$$E_x = \varphi_{甘汞} + \frac{2.303RT}{F}(\mathrm{pH})_x \qquad (2)$$

(2) − (1)　$E_x - E_s = \frac{2.303RT}{F}[(\mathrm{pH})_x - (\mathrm{pH})_s]$

重排得

$$(\mathrm{pH})_x = (\mathrm{pH})_s + \frac{E_x - E_s}{2.303\dfrac{RT}{F}}$$

**33.** 298K 时测定下述电池的电动势

玻璃电极　缓冲溶液 | 饱和甘汞电极

当所用缓冲溶液的 pH = 4.00 时，测得电池的电动势为 0.1120V。若换用另一缓冲溶液重测电动势，得 $E = 0.3865\text{V}$。试求该缓冲溶液的pH值。当电池中换用pH = 2.50 的缓冲溶液时，则电池的 $E$ 将为若干？

**解**　$\varphi_{玻} = \varphi^{\ominus}_{玻} - 0.05915\text{V} \times \text{pH}$

$$E_1 = \varphi_{甘汞} - \varphi_{玻}$$

$$= \varphi_{甘汞} - \varphi^{\ominus}_{玻} + 0.05915\text{V} \times \text{pH}_1$$

$$E_2 = \varphi_{甘汞} - \varphi^{\ominus}_{玻} + 0.05915\text{V} \times \text{pH}_2$$

$$E_2 - E_1 = 0.05915\text{V} \times (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

$$\text{pH}_2 = \frac{E_2 - E_1}{0.05915\text{V}} + \text{pH}_1$$

$$= \frac{(0.3865 - 0.1120)\text{V}}{0.05915\text{V}} + 4.00$$

$$= 8.64$$

$$E_x = E_1 + 0.05915\text{V} \times (\text{pH}_x - \text{pH}_1)$$

$$= 0.1120\text{V} + 0.05915\text{V} \times (2.50 - 4.00)$$

$$= 0.0233\text{V}$$

**34.** 用电动势法测定丁酸的离解常数。在 298K 时安排成电池：

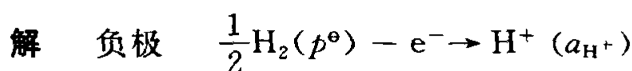
$\text{Pt}, \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{HA}(m_1), \text{NaA}(m_2), \text{NaCl}(m_3) | \text{AgCl(s)} + \text{Ag(s)}$

其中 HA 代表丁酸，NaA 为丁酸钠。实验数据如下：

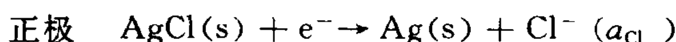
| $m_1/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $m_2/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $m_3/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $E/\text{V}$ |
|---|---|---|---|
| 0.00717 | 0.00687 | 0.00706 | 0.63387 |
| 0.01273 | 0.01220 | 0.01254 | 0.61922 |
| 0.01515 | 0.01453 | 0.01493 | 0.61501 |

试求 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 的 $K_a$，设活度系数均为 1。

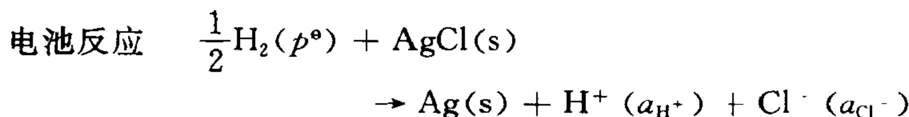
**解**



负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \rightarrow H^+ (a_{H^+})$



正极 $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^- (a_{Cl^-})$



电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AgCl(s) \rightarrow Ag(s) + H^+ (a_{H^+}) + Cl^- (a_{Cl^-})$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Cl^-})$$

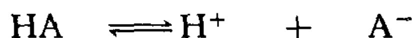
$$\ln a_{H^+} = \frac{F(E^\ominus - E)}{RT} - \ln a_{Cl^-}$$

$$= \frac{(96500C \cdot mol^{-1})(0.2224 - 0.63387)V}{(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times 298K} - \ln 0.00706$$

$$= -11.073$$

$$a_{H^+} = 1.553 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{a_{H^+}a_{A^-}}{a_{HA}}$$



| | HA $\rightleftharpoons$ | $H^+$ + | $A^-$ |
|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $m_1$ | 0 | $m_2$ |
| $t = t_e$ | $m_1 - m_{H^+}$ | $m_{H^+}$ | $m_2 + m_{H^+}$ |

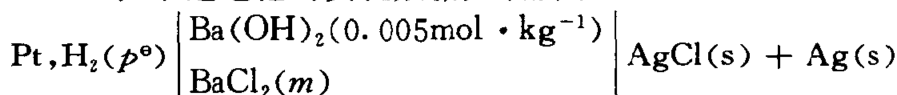
当活度系数都为 1 时

$$K_a = \frac{1.553 \times 10^{-5} \times (1.553 \times 10^{-5} + 0.00687)}{0.00717 - 1.553 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.472 \times 10^{-5}$$

用同样的方法将第二、三组数据代入，计算得 $K_{a,2}$ 及 $K_{a,3}$，然后取平均值，约为 $1.48 \times 10^{-5}$。

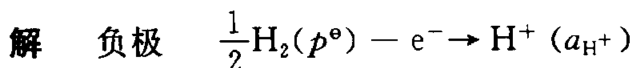
**35.** 298K 时，下述电池的实验数据如表所示



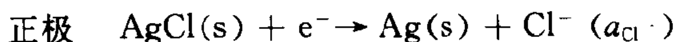
$$Pt, H_2(p^\ominus) \left| \begin{matrix} Ba(OH)_2(0.005mol \cdot kg^{-1}) \\ BaCl_2(m) \end{matrix} \right| AgCl(s) + Ag(s)$$

| $m/(mol \cdot kg^{-1})$ | 0.00500 | 0.01166 | 0.01833 | 0.02833 |
|---|---|---|---|---|
| $E/V$ | 1.04983 | 1.02783 | 1.01597 | 1.00444 |

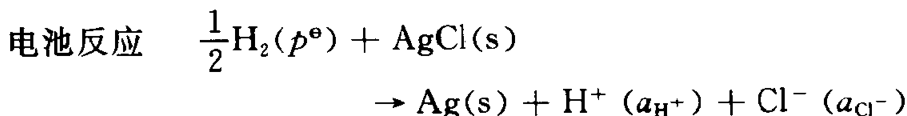
试求 298K 时水的离子积常数 $K_w = a_{OH^-} \cdot a_{H^+}$ 为若干。设活度系数均为 1。



**解** 负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) - e^- \to H^+(a_{H^+})$



正极 $AgCl(s) + e^- \to Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$



电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AgCl(s)$

$$\to Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Cl^-})$$

$$= E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{K_w a_{Cl^-}}{a_{OH^-}} \quad (K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-})$$

$$\lg K_w = \frac{E^\ominus - E}{0.05915V} - \lg\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

$$\lg K_w(1) = \frac{(0.2224 - 1.04983)V}{0.05915V} - \lg\frac{2 \times 0.00500}{2 \times 0.005}$$

$$= -14.0$$

$$K_w(1) = 1.0 \times 10^{-14}$$

同理可求得

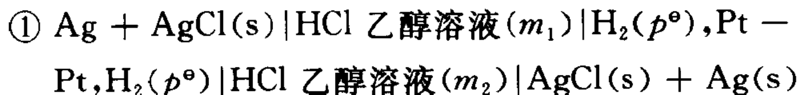
$$K_w(2) = 1.036 \times 10^{-14}$$

$$K_w(3) = 1.046 \times 10^{-14}$$

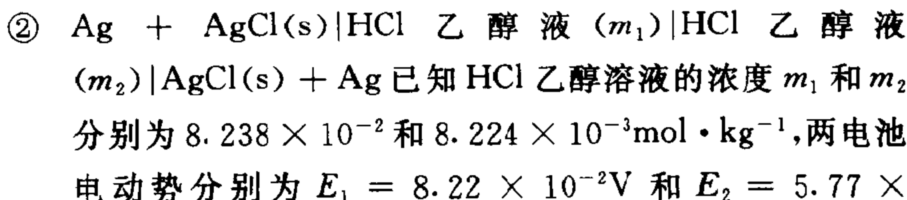
$$K_w(4) = 1.040 \times 10^{-14}$$

$$\overline{K}_w = 1.030 \times 10^{-14}。$$

*36. 在 298K 时，有下列两个电池：



① $Ag + AgCl(s)|HCl$ 乙醇溶液$(m_1)|H_2(p^\ominus), Pt -$
$Pt, H_2(p^\ominus)|HCl$ 乙醇溶液$(m_2)|AgCl(s) + Ag(s)$



② $Ag + AgCl(s)|HCl$ 乙醇液$(m_1)|HCl$ 乙醇液$(m_2)|AgCl(s) + Ag$ 已知 HCl 乙醇溶液的浓度 $m_1$ 和 $m_2$ 分别为 $8.238 \times 10^{-2}$ 和 $8.224 \times 10^{-3} mol \cdot kg^{-1}$，两电池电动势分别为 $E_1 = 8.22 \times 10^{-2}V$ 和 $E_2 = 5.77 \times$

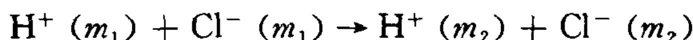
$10^{-2}$V。试求：

(1) 在两种 HCl 的乙醇溶液中离子平均活度系数的比值 $\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}$。

(2) $H^+$ 在 HCl 乙醇溶液中的迁移数 $t_+$。

(3) $H^+$ 和 $Cl^-$ 的无限稀释离子摩尔电导率 $\lambda_m^\infty(H^+)$ 和 $\lambda_m^\infty(Cl^-)$ 的值。已知 $\Lambda_m^\infty(HCl) = 8.38 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

**解** (1) 串联电池的总反应式为



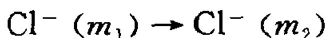
$$H^+(m_1) + Cl^-(m_1) \rightarrow H^+(m_2) + Cl^-(m_2)$$

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{\left(\gamma_{\pm,2}\dfrac{m_2}{m^\ominus}\right)^2}{\left(\gamma_{\pm,1}\dfrac{m_1}{m^\ominus}\right)^2}$$

$$0.0822V = -2 \times \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,2}}{\gamma_{\pm,1}} \times \frac{8.224 \times 10^{-3}}{8.238 \times 10^{-2}}\right)$$

解得 $\gamma_{\pm,2}/\gamma_{\pm,1} = 2.02$。

(2) 电池 ② 的反应为



$$Cl^-(m_1) \rightarrow Cl^-(m_2)$$

$$E_{实测} = E_c + E_j = -2t_+\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1}$$

$$0.0577V = -2t_+\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,2}m_2}{\gamma_{\pm,1}m_1}\right)$$

解得 $t_+ = 0.702$。

(3) $\lambda_m^\infty(H^+) = t_+\Lambda_m^\infty(HCl)$

$= 0.702 \times 8.38 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 5.88 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\lambda_m^\infty(Cl^-) = t_-\Lambda_m^\infty(HCl)$

$= (1 - 0.702) \times 8.38 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 2.5 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

**37.** 在 298K 时，下述电池的电动势 $E = 0.1519V$，



$$Ag(s)+AgI(s)|HI(a=1)|H_2(p^\ominus),Pt$$

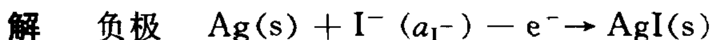
并已知下列物质的生成焓：

| 物　　质 | AgI(s) | $Ag^+$ | $I^-$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^\ominus(kJ\cdot mol^{-1})$ | －62.38 | 105.89 | －55.94 |

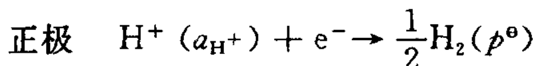
试求：(1) 当电池可逆输出1mol电子的电量时，电池反应的$Q$、$W_e$（膨胀功）、$W_f$（电功）、$\Delta_r U_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r F_m$和$\Delta_r G_m$的值各为多少？

(2) 如果让电池短路，不作电功，则在发生同样的反应时上述各函数的变量又为多少？

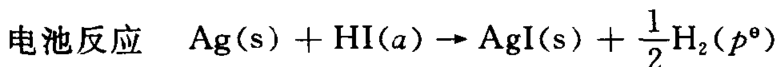
**解**　负极　$Ag(s)+I^-(a_{I^-})-e^-\rightarrow AgI(s)$



正极　$H^+(a_{H^+})+e^-\rightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$



电池反应　$Ag(s)+HI(a)\rightarrow AgI(s)+\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$



$$(1)\ W_e=p\Delta V=\sum \nu RT$$
$$=\frac{1}{2}\times 8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times 298K$$
$$=1.239kJ\cdot mol^{-1}$$
$$W_f=zEF=1\times 0.1519V\times 96500C\cdot mol^{-1}$$
$$=14.658kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r H_m=\Delta_f H_m^\ominus(AgI(s))-\Delta_f H_m^\ominus(I^-)$$
$$=(-62.38+55.94)kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-6.44kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r U_m=\Delta_r H_m-\sum \nu RT$$
$$=(-6.44-1.24)kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-7.68kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r G_m=-W_f=-14.658kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r F_m=-W_{max}=-(14.658+1.239)kJ\cdot mol^{-1}$$

$$= -15.897\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = \frac{(-6.44 + 14.658)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298\text{K}}$$

$$= 27.58\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = 298\text{K} \times (27.58\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 8.219\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 所有状态函数的变量均保持不变，只是

$$W_f = 0$$

$$W_e = 1.24\text{kJ}$$

$$Q_p = \Delta_r H_m = -6.44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

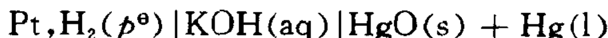
***38.** 已知水的离子积常数 $K_w$ 在 293K 和 303K 时分别为 $0.67 \times 10^{-14}$ 和 $1.45 \times 10^{-14}$，试求：

(1) 在 298K、$p^\ominus$ 压力时，下述中和反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的值（设 $\Delta_r H_m$ 与温度关系可忽略）。



$$H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l)$$

(2) 298K 时 $OH^-$ 的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的值。已知下述电池的电动势 $E^\ominus = 0.927\text{V}$



$$\text{Pt}, H_2(p^\ominus) | \text{KOH}(aq) | \text{HgO}(s) + \text{Hg}(l)$$

并已知反应 $\text{Hg}(l) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = \text{HgO}(s)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = -58.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

**解** (1) $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

$$\ln \frac{K_w(T_2)}{K_w(T_1)} = \frac{\Delta_r H'_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{1.45 \times 10^{-14}}{0.67 \times 10^{-14}} = \frac{\Delta_r H'_m}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{293\text{K}} - \frac{1}{303\text{K}}\right)$$

$$\Delta_r H'_m = 56.985\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_r H'_m = -56.985\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(293\text{K}) = -RT_1 \ln \frac{1}{K_w(T_1)}$$

$$= -(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (293\text{K}) \times \ln \frac{1}{0.67 \times 10^{14}}$$

$$= -79.62\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(303\text{K}) = -(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (303\text{K}) \times \ln \frac{1}{1.45 \times 10^{-14}}$$

$$= -80.27\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \frac{1}{2}[\Delta_r G_m^\ominus(303\text{K}) + \Delta_r G_m^\ominus(293\text{K})]$$

$$= \frac{1}{2}(-79.62 - 80.27)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -79.95\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T}$$

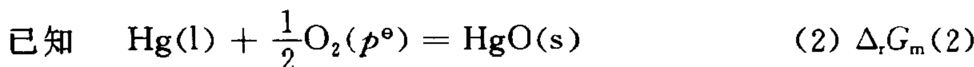
$$= \frac{(-56.985 + 79.95)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298\text{K}}$$

$$= 77.06\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

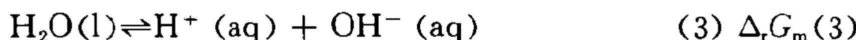
(2) 所给电池的电池反应为



$$HgO(s) + H_2(p^\ominus) = Hg(l) + H_2O(l) \qquad (1)\ \Delta_r G_m(1)$$

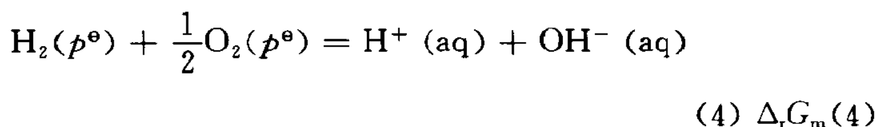


已知 $$Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = HgO(s) \qquad (2)\ \Delta_r G_m(2)$$



$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (3)\ \Delta_r G_m(3)$$

(1) + (2) + (3) 得.



$$H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = H^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$(4)\ \Delta_r G_m(4)$$

因为 $\Delta_f G_m^\ominus(H^+) = 0$,所以 $\Delta_f G_m^\ominus(OH^-) = \Delta_r G_m(4)$

$$\Delta_f G_m^\ominus(OH^-) = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2) + \Delta_r G_m(3)$$

$= -2 \times 0.927\text{V} \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} -$

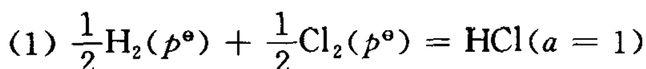
$58.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 79.95\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= -317.36\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 四　自 测 题

### (一) 选择题

**1.** 下列两电池反应的标准电动势分别为 $E_1^\ominus$ 和 $E_2^\ominus$，



(1) $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) = HCl(a = 1)$



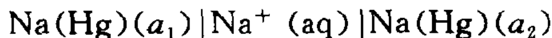
(2) $2HCl(a = 1) = H_2(p^\ominus) + Cl_2(p^\ominus)$

则两个 $E^\ominus$ 的关系为　　(　　)

(*a*) $E_2^\ominus = 2E_1^\ominus$　　(*b*) $E_2^\ominus = -E_1^\ominus$

(*c*) $E_2^\ominus = -2E_1^\ominus$　　(*d*) $E_2^\ominus = E_1^\ominus$

**2.** 298K 时，要使下列电池成为自发电池，



$$Na(Hg)(a_1)|Na^+(aq)|Na(Hg)(a_2)$$

则必须使两个活度的关系为　　(　　)

(*a*) $a_1 < a_2$　　(*b*) $a_1 = a_2$

(*c*) $a_1 > a_2$　　(*d*) $a_1$ 和 $a_2$ 可取任意值

**3.** 298K 时，已知 $\varphi^\ominus(Fe^{3+},Fe^{2+}) = 0.771\text{V}$，$\varphi^\ominus(Sn^{4+},Sn^{2+}) = 0.150\text{V}$，则反应 $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$(所有活度均为 1) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为(单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)　　(　　)

(*a*) $-268.7$　　(*b*) $-177.8$

(*c*) $-119.9$　　(*d*) $119.9$

**4.** 某电池在 298K，$p^\ominus$ 压力下，可逆放电的热效应为 $Q_R = -100\text{J}$，则该电池反应的 $\Delta_r H_m$ 值应为　　(　　)

(*a*) $= 100\text{J}$　　(*b*) $= -100\text{J}$

(*c*) $> 100\text{J}$　　(*d*) $< -100\text{J}$

**5.** 已知 $Tl^{3+},Tl^+|Pt$ 的电极电势 $\varphi_1^\ominus = 1.250\text{V}$，$Tl^+|Tl$ 的 $\varphi_2^\ominus$

$= -0.336\text{V}$，则电极 $Tl^{3+}|Tl$ 的电极电势 $\varphi_3^{\ominus}$ 为 (　　)

(*a*) 0.305V　　(*b*) 0.721V

(*c*) 0.914V　　(*d*) 1.586V

**6.** 298K 时有如下两个电池



(1) $Cu(s)|Cu^{+}(a_1)\|Cu^{+}(a_1),Cu^{2+}(a_2)|Pt$



(2) $Cu(s)|Cu^{2+}(a_2)\|Cu^{+}(a_1),Cu^{2+}(a_2)|Pt$

两个电池的电池反应都可写成



$Cu(s) + Cu^{2+}(a_2) = 2Cu^{+}(a_1)$

则两个电池的 $E^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 之间的关系为 (　　)

(*a*) $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $E^{\ominus}$ 都相同

(*b*) $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 相同，$E^{\ominus}$ 不同

(*c*) $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $E^{\ominus}$ 都不同

(*d*) $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 不同，$E^{\ominus}$ 相同

**7.** $H_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}O_2(p^{\ominus}) = H_2O(l)$，该反应可通过爆鸣反应完成，也可通过氢氧可逆电池完成，两者的焓变分别为 $\Delta_r H_m(1)$ 和 $\Delta_r H_m(2)$，若反应物和生成物的 $T$、$p$ 均相同，则两个焓变的关系 (　　)

(*a*) $\Delta_r H_m(1) = \Delta_r H_m(2)$

(*b*) $\Delta_r H_m(1) > \Delta_r H_m(2)$

(*c*) $\Delta_r H_m(1) < \Delta_r H_m(2)$

(*d*) 无法确定

**8.** 在 298K 时，浓度为 0.1 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 HCl 溶液的液接电势为 $E_j(1)$，浓度相同而换用 KCl 溶液，则其液接电势为 $E_j(2)$，两者关系为 (　　)

(*a*) $E_j(1) > E_j(2)$　　(*b*) $E_j(1) < E_j(2)$

(*c*) $E_j(1) = E_j(2)$　　(*d*) 无法判断

**9.** 如果规定标准氢电极的电极电势为 1V，则可逆电极的电极电

势 $\varphi^\ominus$ 值和电池的电动势 $E^\ominus$ 值将有何变化 (　　)

(*a*) $E^\ominus$,$\varphi^\ominus$ 各增加 1V　　(*b*) $E^\ominus$ 和 $\varphi^\ominus$ 各减小 1V

(*c*) $E^\ominus$ 不变,$\varphi^\ominus$ 增加 1V　　(*d*) $E^\ominus$ 不变,$\varphi^\ominus$ 减小 1V

**10.** 下列电池中,电动势与 $Cl^-$ 的活度无关的是 (　　)

(*a*) $Zn(s)|ZnCl_2(a)|Cl_2(p^\ominus)|Pt$

(*b*) $Zn(s)|ZnCl_2(a_1)\|KCl(a_2)|AgCl(s)|Ag$

(*c*) $Ag(s)|AgCl|KCl(a)|Cl_2(p^\ominus)|Pt$

(*d*) $Pt|H_2(p^\ominus)|HCl(a)|Cl_2(p^\ominus)|Pt$

**11.** 某电池反应为 $2Hg(l)+O_2+2H_2O(l)=2Hg^{2+}+4OH^-$,当电池反应达平衡时,电池的 $E$ 必然是 (　　)

(*a*) $E>0$　　(*b*) $E=E^\ominus$　(*c*) $E<0$　　(*d*) $E=0$

**12.** 一个充满电的蓄电池以 1.7V 的输出电压放电,然后用 2.3V 电压充电使其恢复原来状态,则在充放电全过程中,若以电池为体系,功和热的符号为($\Delta U=Q-W$) (　　)

(*a*) $W=0$　　$Q=0$　　(*b*) $W>0$　　$Q>0$

(*c*) $W<0$　　$Q>0$　　(*d*) $W<0$　　$Q<0$

**13.** 金属与溶液间电势差的大小和符号主要取决于 (　　)

(*a*) 金属的表面性质

(*b*) 溶液中金属离子的浓度

(*c*) 金属与溶液的接触面积

(*d*) 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度

**14.** 不能用于测定溶液 pH 值的电极是 (　　)

(*a*) 氢电极　　(*b*) 醌氢醌电极

(*c*) 玻璃电极　　(*d*) $Cl^-|AgCl(s)|Ag$ 电极

**15.** 有下列两个浓差电池($a_1<a_2$)

(1) $Cu(s)|Cu^{2+}(a_1)\|Cu^{2+}(a_2)|Cu(s)$

(2) $Pt|Cu^{2+}(a_1),Cu^+(a')\|Cu^{2+}(a_2),Cu^+(a')|Pt$

它们的电池反应与电动势 $E_1$ 和 $E_2$ 之间的关系为 (　　)

(*a*) 电池反应相同，$E_1 = E_2$

(*b*) 电池反应不同，$E_1 = E_2$

(*c*) 电池反应相同，$E_1 = 2E_2$

(*d*) 电池反应相同，$E_1 = \frac{1}{2}E_2$

**16.** 下列 4 组组成不同的混合溶液，当 Pb(s) 插入各组溶液时，金属 Sn 有可能被置换出来的是（已知 $\varphi^\ominus(Sn^{2+},Sn) = -0.136V$；$\varphi^\ominus(Pb^{2+},Pb) = -0.126V$） (　　)

(*a*) $a(Sn^{2+}) = 1.0, a(Pb^{2+}) = 1.0$

(*b*) $a(Sn^{2+}) = 0.1, a(Pb^{2+}) = 1.0$

(*c*) $a(Sn^{2+}) = 1.0, a(Pb^{2+}) = 0.1$

(*d*) $a(Sn^{2+}) = 0.5, a(Pb^{2+}) = 0.5$

## （二）计算题

**1.** 下列电池在 298K 时的电动势 $E = 0.165V$

$Pt, H_2(1.0kPa) | HBr(0.1mol \cdot kg^{-1}) | AgBr(s) + Ag(s)$

电池反应（1 个电子得失）的 $\Delta_r H_m = 50kJ \cdot mol^{-1}$，已知 AgBr(s) 的 $K_{ap} = 1.0 \times 10^{-12}$，$\varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} = 0.799V$。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算电池的 $E^\ominus$ 值。

(3) 计算可逆电池产生 1mol 电子的电量时的热效应。

(4) 求 0.1molHBr 溶液的平均活度系数（用电动势法）。

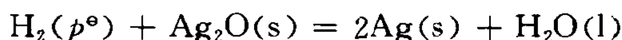
**2.** 有人利用电极 $Zn^{2+}|Zn$ 和 $H^+, H_2O|O_2, Pt$，将其埋入人体内构成一个“生物化学电池”，作为某种心脏病人的心脏起搏器能源，它依靠人体体液中一定浓度的溶解氧进行工作，在低功率下，人体能适应电池工作时 $Zn^{2+}$ 的增加和 $H^+$ 的迁出。

(1) 试写出该电池的书面表达式、电池反应和求出标准状态下的可逆电动势。

(2) 若该电池在人体内以 0.8V 和 $4.0 \times 10^{-5}W$ 放电，试问：

若用 5g Zn(s) 电极能在体内工作多长时间？已知 $\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.762V$；$\varphi^{\ominus}(H^{+},H_2O|O_2)=1.229V$；$M(Zn)=65.37g\cdot mol^{-1}$。

**3.** 在 298K 时，下列反应



$H_2(p^{\ominus})+Ag_2O(s)=2Ag(s)+H_2O(l)$

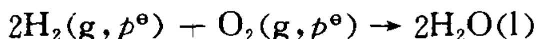
的恒容热效应 $Q_V=-252.79kJ\cdot mol^{-1}$，若将反应设计成电池，测得该可逆电池的温度系数为 $-5.044\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$，求电极 $OH^{-}(a)|Ag_2O(s)|Ag(s)$ 的标准电极电势。已知 298K 时 $H_2O$ 的 $K_w$ 近似为 $1.0\times10^{-14}$。

**4.** 298K 时有下述可逆电池：



$Pt,H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(aq)|O_2(p^{\ominus}),Pt$

其 $E^{\ominus}=1.23V$，并已知 $H_2O(l)$ 的标准生成热 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)=-285.90kJ\cdot mol^{-1}$，求下列反应当反应进度为 1mol 时，



$2H_2(g,p^{\ominus})+O_2(g,p^{\ominus})\rightarrow 2H_2O(l)$

分别按下列两条途径进行反应时的 $\Delta_r U_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r F_m$，并判断反应方向。

(1) 将氢和氧直接进行反应生成 $H_2O$。

(2) 安排成可逆电池，当反应进度为 1mol 时作电功为 $374.78kJ\cdot mol^{-1}$。

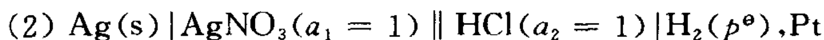
**5.** 已知如下三个电池的电动势



(1) $Ag(s)|AgAc(s)|Cu(Ac)_2(0.1mol\cdot kg^{-1})|Cu(s)$

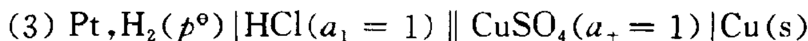
$E(298K)=-0.372V$，$E(308K)=-0.374V$

在该温区内，$E$ 随 $T$ 的变化是均匀的。



(2) $Ag(s)|AgNO_3(a_1=1)\|HCl(a_2=1)|H_2(p^{\ominus}),Pt$

$E(298K)=-0.799V$



(3) $Pt,H_2(p^{\ominus})|HCl(a_1=1)\|CuSO_4(a_{\pm}=1)|Cu(s)$

$E(298\text{K}) = 0.345\text{V}$

(A) 写出电池(1)的净反应。

(B) 计算电池(1)在 298K 时的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$。

(C) 计算 298K 时难溶盐 AgAc(s) 的 $K_{sp}$。

**自测题答案**

(一) 1-*b*;2-*c*;3-*c*;4-*d*;5-*b*;6-*b*;7-*a*;8-*a*;9-*c*;10-*c*;11-*d*;12-*d*;13-*d*;14-*d*;15-*d*;16-*c*

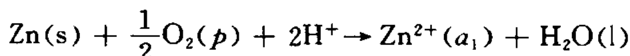
(二) 1- (1) $AgBr(s) + \frac{1}{2}H_2(1.0\text{kPa}) \rightarrow Ag(s) + H^+ (a_{H^+}) + Br^- (a_{Br^-})$

(2) $E^\ominus = 0.0896\text{V}$

(3) $Q_R = 65.92\text{kJ}$

(4) $\gamma_\pm = 0.73$

2- (1) $Zn(s)|Zn^{2+}(a_1), H^+ (a_2)|O_2(p), Pt$



$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(p) + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+}(a_1) + H_2O(l)$

$E^\ominus = 1.991\text{V}$

(2) 3417d 或 9.362a

3- $\varphi^\ominus = 0.3446\text{V}$。提示:设计一电池,其反应正好是 $H_2O$ 的离解反应,从 $K_w$ 求出电极电势 $\varphi^\ominus(OH^-, H_2O|H_2) = -0.8276\text{V}$

4- (1) $\Delta_r H_m = -571.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r U_m = -579.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m = -474.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m = -325.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r F_m = -482.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 所有状态函数变量同(1),$\Delta_r G_m = -W_f$,反应正向进行

5- (1) $Ag(s) + Ac^- + \frac{1}{2}Cu^{2+} \rightarrow \frac{1}{2}Cu(s) + AgAc(s)$

(2) $\Delta_r G_m = 35.90\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m = -19.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m = 30.15\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $K_{sp} = 2.58 \times 10^{-3}$

# 第九章　电解与极化作用

## 一　基本公式和内容提要

$$E_{分解} = E_{可逆} + \Delta E_{不可逆} + IR \tag{9-1}$$

$$\Delta E_{不可逆} = \eta_{阴} + \eta_{阳} \tag{9-2}$$

$$\left.\begin{aligned}\eta_{阴} &= (\varphi_{可逆} - \varphi_{不可逆})_{阴}\\ \eta_{阳} &= (\varphi_{不可逆} - \varphi_{可逆})_{阳}\end{aligned}\right\} \tag{9-3}$$

$$\varphi_{阳,析出} = \varphi_{阳,可逆} + \eta_{阳} \tag{9-4}$$

$$\varphi_{阴,析出} = \varphi_{阴,可逆} - \eta_{阴} \tag{9-5}$$

$$\eta = a + b\ln j \tag{9-6}$$

电解是把电能转化成化学能的过程。在电解过程中，对电解池所加的实际分解电压，总是要大于把电解池作为原电池时所具有的可逆电动势，这增加的电压一部分用来克服电路中的电阻，另一部分用来克服由于通电所引起的各种极化作用。极化主要有浓差极化和电化学极化等。为克服极化作用而额外增加的电压称为超电势。在阴极上由于超电势的存在，使实际析出电势变小；在阳极上 由于超电势的存在使实际析出电势变大。超电势的数值随着电流密度的增加而增大。对电解池，由于超电势的存在，总是使外加电压增加而多消耗电能；对原电池，由于超电势的存在，使电池电动势变小而降低了对外作功的能力。所以人们往往设法降低超电势，以节约能耗，即研究去极化作用。但事物总有两个方面，在电解或电镀过程中，一般在水溶液中进行，在阴极上 $H_2$ 气要和所还原的金属竞争析出，故比 $H_2$ 活泼的金属就很难在阴极上得到，人们就利用 $H_2$ 气在某些阴极上的超电势而使 $H_2$ 气不能析出以得到比

$H_2$ 活泼的金属，并防止 $H_2$ 气与所镀金属同时析出而使镀层疏松。人们还利用超电势使得组成原电池的电化腐蚀的极限电流变小而减慢腐蚀的速度。$H_2$ 气在阴极上的超电势可用塔菲尔公式计算。在氯碱工业中，利用 $O_2$ 气在石墨阳极上的超电势，使电解 NaCl 溶液时，阳极上析出的是重要化工原料 $Cl_2$ 气而不是 $O_2$ 气。

电解在电镀工业、金属精炼、电化学分析等方面有广泛的实际应用。当两种离子的析出电势相差 0.2V 以上时，有可能用电解的方法将两种离子分离。

另外，金属的防腐、化学电源也是电化学领域中具有实际意义的重要研究课题。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 什么叫电解池的理论分解电压？实际测量所得的分解电压与理论分解电压差别何在？
2. 什么叫极化作用？什么叫超电势？极化作用主要有哪几种？阴、阳极上由于超电势的存在其不可逆电极电势的变化有何规律？
3. 如何计算氢超电势？在电解过程中怎样利用氢超电势？
4. 电化腐蚀主要有哪些类型？在盛水的铁锅中，为什么在水面周围比在水下的部分首先生锈？
5. 在电解过程中，阴、阳离子分别在阳、阴极析出的先后次序有何规律？
6. 以Pt为电极电解 $Na_2SO_4$ 水溶液，在两极的溶液中各加数滴石蕊试液，在电解过程中两极区溶液的颜色有何变化？

**思考题选解**

1. 理论分解电压在数值上等于该电池作为原电池时的可逆电动势。实际分解电压总是大于理论分解电压，一部分用于克服电

极上极化产生的超电势，另一部分克服电池内阻产生的电位降，即：

$$E(\text{实际分解}) = E(\text{理论分解}) + \eta(\text{阴}) + \eta(\text{阳}) + IR$$

2- 在通电过程中，随着电极上电流密度的增加，实际电极电势值偏离可逆电极电势值，这种现象称为极化。将某一电流密度时实际析出电势与可逆电极电势之间的差值称为超电势。极化作用的类型很多，主要有浓差极化和电化学极化等。阳极上由于超电势的存在，使实际析出电势随着电流密度的增加而不断增大，而阴极上的析出电势随着电流密度的增大不断变小。

3- 用塔菲尔公式计算氢超电势，$\eta(H_2) = a + b\ln j$。利用氢气在阴极上的超电势，使比氢活泼的金属先在阴极上析出。

4- 电化腐蚀主要有析氢腐蚀和耗氧腐蚀等类型。金属氧化与析氢反应组成的原电池，其电动势较小，所以在 $H^+$ 浓度较低时，腐蚀趋势较小。而金属氧化与耗氧反应组成的原电池，其电动势很大，所以腐蚀很快。在水平面以下的铁锅，与析氢反应组成原电池，水中氢离子浓度不大，所以腐蚀较慢。在水面周围，既有氧气，又有少量 $H^+$ 存在，组成了耗氧电极，与铁氧化的阳极所组成的原电池电动势大，铁氧化快，所以先生锈。

5- 在阳极上，析出电势越小的阴离子首先在阳极上发生氧化；在阴极上，析出电势越大的阳离子首先在阴极上还原。

6- 这是电解水的电解池，在阴极上有氢气析出，溶液中留有 $OH^-$，呈碱性，故阴极区指示剂变兰色；在阳极上有氧气放出，溶液中有较多的 $H^+$，所以阳极区溶液呈红色。

**例题**

**例 1** 在 298K 时，有一含 $Zn^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的浓度均为 0.1mol·kg$^{-1}$ 的溶液，用电解沉积的方法把它们分离，试问：

(1) 哪种金属首先在阴极析出？用未镀铂黑的铂作阴极，$H_2$ 气在铂上的超电势为 0.6V，在 Cd 上的超电势为 0.8V。

(2) 第二种金属开始析出时，前一种金属剩下的浓度为多少？设活度系数均为 1。

**解** (1) 先计算有可能在阴极放电的所有阳离子的析出电势

$$\varphi_{Zn^{2+},Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}$$

$$= -0.763V + \frac{RT}{2F}\ln 0.1 = -0.793V$$

$$\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

$$= -0.403V + \frac{RT}{2F}\ln 0.1 = -0.433V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - 0.6V = -1.014V$$

在阴极上，析出电势最大的首先还原析出，所以金属 Cd 首先在阴极析出，其次是金属 Zn，$H_2$ 因在 Cd 上有超电势而无法析出。

(2) 当 Zn(s) 开始析出时，

$$\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi_{Zn^{2+},Zn} = -0.793V$$

$$-0.403V + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}} = -0.793V$$

$a_{Cd^{2+}} = 6.0 \times 10^{-14}$，$[Cd^{2+}] = 6.0 \times 10^{-14} mol \cdot kg^{-1}$。

**例 2** 用 Pt 做电极电解 $SnCl_2$ 水溶液，在阴极上因 $H_2$ 有超电势故先析出 Sn(s)，在阳极上析出 $O_2$ 气，已知 $a_{Sn^{2+}} = 0.10$，$a_{H^+} = 0.01$，氧在阳极上析出的超电势为 0.5V，已知 $\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+},Sn} = -0.140V$，$\varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O,H^+} = 1.23V$。

(1) 写出电极反应，计算实际分解电压。

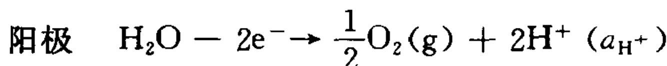
(2) 若氢在阴极上析出时的超电势为 0.5V，试问要使 $a_{Sn^{2+},Sn}$ 降至何值时，才开始析出氢气？

**解** (1) 阴极 $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$

$$\varphi_{阴,析出} = \varphi^{\ominus}_{Sn^{2+},Sn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Sn^{2+}}$$

$$= -0.140\text{V} + \frac{RT}{2F}\ln 0.10$$

$$= -0.170\text{V}$$



阳极　$H_2O - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ (a_{H^+})$

$$\varphi_{阳,析出} = \varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O,H^+} + \frac{RT}{2F}a^2_{H^+} + \eta_{O_2}$$

$$= 1.23\text{V} + \frac{RT}{F}\ln 0.01 + 0.5\text{V}$$

$$= 1.612\text{V}$$

$E_{分解} = \varphi_{阳,析出} - \varphi_{阴,析出} = (1.612 + 0.170)\text{V} = 1.782\text{V}$。

(2) 由于阳极上 $O_2$ 气析出，溶液中 $H^+$ 浓度增加，当 $Sn^{2+}$ 基本析出时，$a_{H^+} = 0.10 \times 2 + 0.01 = 0.21$

$$\varphi_{Sn^{2+},Sn} = \varphi_{H^+,H_2} - \eta_{H_2}$$

$$-0.140\text{V} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Sn^{2+}} = \frac{RT}{F}\ln 0.21 - 0.5\text{V}$$

$a_{Sn^{2+}} = 2.9 \times 10^{-14}$。

**例 3**　在 298K 时，某溶液含 $Zn^{2+}$ 和 $H^+$，两者活度系数均等于 1，现用 Zn(s) 阴极进行电解，要让 $Zn^{2+}$ 的浓度降到 $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时才允许 $H_2$ 气开始析出，问需如何控制溶液的 pH？已知 $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn}$ 为 $-0.763$V，$H_2(g)$ 在 Zn(s) 上的超电势为 0.7V。

**解**　$\varphi_{H^+,H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$

$$= (-0.05915\text{pH} - 0.7)\text{V}$$

$$\varphi_{Zn^{2+},Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}$$

$$= -0.763\text{V} + \frac{RT}{2F}\ln 10^{-7}$$

$$= -0.970\text{V}$$

$$\varphi_{Zn^{2+},Zn} = \varphi_{H^+,H_2}$$

$$-0.970\text{V} = (-0.05915\text{pH} - 0.7)\text{V}$$

$$\text{pH} = 4.56$$

即溶液的 pH 要控制在大于 4.56，$H_2(g)$ 才不会提前析出。在计算时并没有考虑 Zn(s) 开始析出时所引起的溶液 pH 的改变。

**例 4** 用金属镍为电极电解 $NiSO_4(1.10mol \cdot kg^{-1})$ 水溶液，已知 $\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+},Ni} = -0.25V$，氢在 Ni(s) 上的超电势为 0.14V，氧在 Ni(s) 上的超电势为 0.36V，问在阴、阳极上首先析出哪种物质？设溶液呈中性，各活度系数均为 1。

**解** 在阴极上可能发生反应的离子有 $Ni^{2+}$ 和 $H^+$，它们的析出电势分别为

$$\varphi_{Ni^{2+},Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+},Ni} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ni^{2+}}$$

$$= \left(-0.25 + \frac{RT}{2F}\ln 1.10\right)V$$

$$= -0.249V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= \left(\frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - 0.14\right)V = -0.554V$$

阴极上由还原电位较大的 Ni 首先析出。

阳极上可能发生氧化的有 $H_2O$、$SO_4^{2-}$ 和 Ni 电极本身，由于 $SO_4^{2-}$ 氧化不容易，可能的反应有

$$H_2O - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$$

$$\varphi_{O_2,H_2O,H^+} = \varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O,H^+} + \frac{RT}{2F}\ln\left(a^2_{H^+}a^{1/2}_{O_2}\right) + \eta_{O_2}$$

$$= \left(1.23 + \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} + 0.36\right)V$$

$$= 1.176$$

$$Ni(s) - 2e^- \rightarrow Ni^{2+}(a_{Ni^{2+}})$$

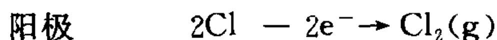
$$\varphi_{Ni^{2+},Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+},Ni} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ni^{2+}} = -0.249V$$

阳极上由电极电位小的 Ni(s) 氧化成 $Ni^{2+}$。

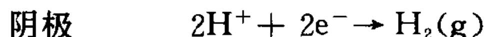
**例 5** 298K 时以石墨为阳极，以 Fe 为阴极电解浓度为

1.0mol·kg$^{-1}$ 的 NaCl 水溶液(设其活度系数为 1)。设电极表面有 $H_2(g)$ 不断逸出时的电流密度 $j=0.10A\cdot cm^{-2}$,$Cl_2(g)$ 在石墨上的超电势近似为零,而 $O_2(g)$ 在石墨上超电势大而无法析出。若 Tafel 常数 $a=-0.73V$,$b=-0.11V$,$\varphi^{\ominus}(Cl^-|Cl_2|Pt)=1.36V$。试写出电极反应和电池反应,并求算实际的分解电压。

**解** 阳极反应为 $Cl^-$ 氧化析出 $Cl_2(g)$,阴极上 $H^+$ 还原析出 $H_2(g)$。



阳极 $2Cl - 2e^- \rightarrow Cl_2(g)$



阴极 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$



电解池反应 $2Cl^- + 2H^+ \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g)$

阳极析出电势为

$$\varphi_{阳,析出}-\varphi^{\ominus}(Cl^-|Cl_2|Pt)=1.36V$$

阴极析出电势为

$$\varphi_{阴,析出}=\varphi^{\ominus}_{H^+,H_2}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}$$

$$\eta_{H_2}=a+b\lg j/[j]$$

$$=(-0.73-0.11\lg 0.1)V=-0.62V$$

$$E_{分解}=\varphi_{阳,析出}-\varphi_{阴,析出}$$

$$=1.36V-\frac{RT}{F}\ln 10^{-7}+0.62V$$

$$=2.39V$$

因为在电解池中阳极是正极,电势总是高于阴极(即负极),所以分解电压用阳极析出电势减去阴极析出电势;在 Tafel 公式中 $b$ 的值与后面的对数符号要相应,若用以 10 为底的对数,$b$ 值为 $-0.11V$;若用自然对数,则 $b$ 值为 0.05V 左右;公式中电流密度 $j$ 是物理量,单位为 $A\cdot cm^{-2}$ 或 $A\cdot m^{-2}$,而对数符号后面是纯数,所以要消去单位,就用物理量 $j$ 除以相应的单位 $[j]$ 以得到纯数。

**例 6** 298K 时,用 Pb 为电极电解 0.10mol·kg$^{-1}$ 的 $H_2SO_4$ 水溶液(设 $\gamma_{\pm}=0.265$,只考虑一级电离),在电解过程中,把 Pb 阴极

与另一摩尔甘汞电极相联接，当 Pb 阴极上氢开始析出时，测得分解电压为 1.0685V，试求 $H_2(g)$ 在 Pb 电极上的超电势。已知摩尔甘汞电极的氢标电势为 0.2800V。

**解**　当 Pb 阴极与摩尔甘汞电极相接时，摩尔甘汞电极为阳极，所测分解电压为

$$E_{分解} = \varphi_{阳,析出} - \varphi_{阴,析出}$$

$$\varphi_{阴,析出} = \varphi_{阳,析出} - E_{分解}$$

$$= 0.2800V - 1.0685V = -0.7885V$$

$$\eta_{H_2} = \varphi_{阴,平衡} - \varphi_{阴,析出}$$

$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \varphi_{阴,析出}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln(0.100 \times 0.265) + 0.7885V = 0.6953V$$

**例 7**　在某铁桶内盛 pH = 3.0 的溶液，试讨论铁桶被腐蚀的情况。

**解**　一般以 $a_{Fe^{2+}} > 10^{-6}$ 作为被腐蚀的标准，在这种情况下

$$\varphi_{Fe^{2+},Fe} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+},Fe} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}$$

$$= \left(-0.440 + \frac{RT}{2F}\ln 10^{-6}\right)V$$

$$= -0.617V$$

在 pH = 3.0 时

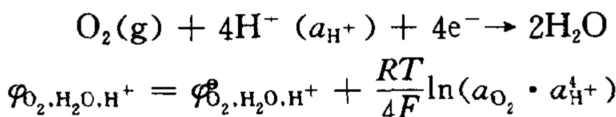
$$\varphi_{H^+,H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = (-0.059pH)V$$

$$= (-0.059 \times 3.0)V = -0.177V$$

$\varphi_{Fe^{2+},Fe}$ 比 $\varphi_{H^+,H_2}$ 小，形成的原电池中 Fe 为阳极而氧化成 $Fe^{2-}$，铁是会被腐蚀的，在阴极上将有 $H_2$ 气析出。

若有氧气存在，会发生如下反应，

$$O_2(g) + 4H^-(a_{H^+}) + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$



$$\varphi_{O_2,H_2O,H^+} = \varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O,H^+} + \frac{RT}{4F}\ln(a_{O_2} \cdot a^4_{H^+})$$

$\varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O,H^+} = 1.229V, a_{O_2} \approx 0.21$，显然 $\varphi_{O_2,H_2O,H^+}$ 比 $\varphi_{H^+,H_2}$ 大，与 $\varphi_{Fe^{2+},Fe}$ 组成电池的电动势也大，所以这时铁桶被腐蚀得更快。

**例 8** 298K 时，用面积为 $2cm^2$ 的 Fe(s) 作为阴极电解浓度为 $1mol \cdot kg^{-1}$ 的 KOH 溶液，每小时析出 $H_2$ 气 100mg，试求这时氢在铁阴极上的析出电势为多少？已知塔菲尔公式（$\eta = a + b\ln j/[j]$）中的常数 $a = 0.76V, b = 0.05V$。

**解** 先求出 Fe(s) 电极上的电流密度

$$j = \frac{I}{A} = \frac{Q}{t} \times \frac{1}{A}$$

$$= \frac{100 \times 10^{-3}g}{2.0g \cdot mol^{-1}} \times 2 \times 96500C \cdot mol^{-1} \times \frac{1}{3600s} \times \frac{1}{2cm^2}$$

$$= 1.34A \cdot cm^{-2}$$

$$\eta_{H_2} = a + b\ln j/[j] = 0.76V + 0.05V \cdot \ln \frac{1.34A \cdot cm^{-2}}{1A \cdot cm^{-2}}$$

$$= 0.77V$$

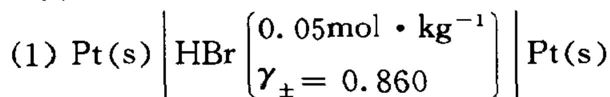
$$\varphi_{H^+,H_2,析出} = \varphi^{\ominus}_{H^+,H_2} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-14} - 0.77V$$

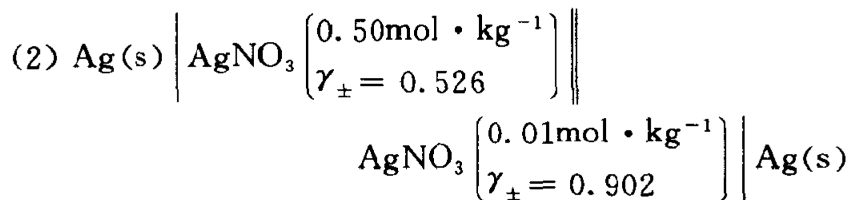
$$= -1.598V$$

## 三　习题解答

**1.** 计算下列电解池在 298K 时的可逆分解电压：

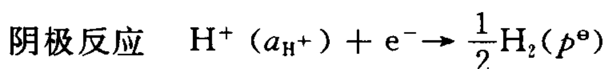


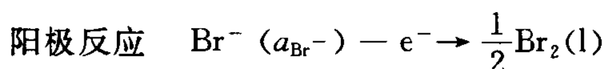
(1) $Pt(s) \left| HBr\begin{pmatrix} 0.05mol \cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm} = 0.860 \end{pmatrix} \right| Pt(s)$



(2) $Ag(s) \left| AgNO_3\begin{pmatrix} 0.50mol \cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm} = 0.526 \end{pmatrix} \right\| AgNO_3\begin{pmatrix} 0.01mol \cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm} = 0.902 \end{pmatrix} \right| Ag(s)$

**解** (1) 电解时

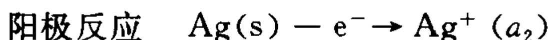

阴极反应　$H^+ (a_{H^+}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$


阳极反应　$Br^- (a_{Br^-}) - e^- \rightarrow \frac{1}{2}Br_2(l)$

$$\begin{aligned}
E_{分解} &= \varphi_{阳} - \varphi_{阴} \\
&= \left(\varphi^\ominus_{Br_2,Br^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}\right) - \left(\varphi^\ominus_{H^+,H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}\right) \\
&= \left(\varphi^\ominus_{Br_2,Br^-} - \varphi^\ominus_{H^+,H_2}\right) - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Br^-}) \\
&= \varphi^\ominus_{Br_2,Br^-} - \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_\pm\frac{m}{m^\ominus}\right)^2 \\
&= 1.065\text{V} - \frac{RT}{F}\ln(0.860\times 0.05)^2 \\
&= 1.227\text{V}
\end{aligned}$$

(2) 电解时

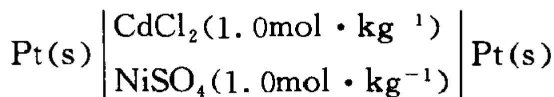

阴极反应　$Ag^+ (a_1) + e^- \rightarrow Ag(s)$


阳极反应　$Ag(s) - e^- \rightarrow Ag^+ (a_2)$

$$\begin{aligned}
E_{分解} &= \varphi_{阳} - \varphi_{阴} \\
&= \left(\varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_2}\right) - \left(\varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_1}\right) \\
&= \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{F}\ln\frac{0.01\times 0.902}{0.50\times 0.526} \\
&= -0.0866\text{V}
\end{aligned}$$

答案是负值，说明原来电池的表示法为非自发电解池，$E_{分解}$ 应是正值，即 0.0866V。可见计算电池的分解电压，只要不考虑超电势，则分解电压(即理论值)应在数值上与可逆电池的电动势相等。

2. 在 298K 时使下述电解池发生电解作用



$$\text{Pt(s)}\left|\begin{matrix}\text{CdCl}_2(1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \\ \text{NiSO}_4(1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\end{matrix}\right|\text{Pt(s)}$$

问当外加电压逐渐增加时，两电极上首先分别发生什么反应？这时外加电压至少为若干？(设活度系数均为1，并不考虑超电

势）。

**解** 在阴极上可能发生还原反应的阳离子有 $Cd^{2+}$、$Ni^{2-}$ 和 $H^+$，它们的电极电势分别为

$$\varphi_{Ni^{2+},Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+},Ni} = -0.250V$$

$$\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} = -0.402V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = -0.414V$$

在阴极上电极电势最大的还原反应首先发生，所以阴极上首先发生的反应是 $Ni^{2+}$ 还原成 Ni(s)。

在阳极上可能发生氧化反应的阴离子有 $Cl^-$、$OH^-$ 和 $SO_4^{2-}$，它们的电极电势分别为

$$\varphi_{Cl_2,Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2,Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.358V - \frac{RT}{F}\ln 2.0 = 1.340V$$

$$\varphi_{O_2,OH^-} = \varphi^{\ominus}_{O_2,OH^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}$$

$$= 0.401V - \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = 0.815V$$

$2SO_4^{2-}$ 失去 2 个电子氧化成 $S_2O_8^{2-}$ 的 $\varphi^{\ominus}$ 值为 2.05V。在阳极上电极电势最小的氧化反应首先发生，所以在阳极上首先发生的氧化反应是$OH^-$ 氧化生成 $O_2$ 气。

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.815V - (-0.25V)$$

$$= 1.065V$$

解这类题目要注意，不管离子实际发生的是什么反应，但电极电势始终用其还原电势。

3. 298K 时，用 Pb(s) 电极来电解 $H_2SO_4$ 溶液（$0.10mol \cdot kg^{-1}$，$\gamma_{\pm} = 0.265$），若在电解过程中，把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相连组成原电池，测得其电动势 $E = 1.0685V$。试求 $H_2(g)$ 在 Pb 阴极上的超电势（只考虑 $H_2SO_4$ 的一级电离）。已知 $\varphi_{甘汞}$

$= 0.2802\text{V}$。

**解**　$H_2SO_4$ 通常是按二级电离处理的，但由于二级电离常数比一级电离常数小得多，所以我们这里按一级电离处理。

$$E = \varphi_{甘汞} - \varphi_{不可逆} = \varphi_{甘汞} - (\varphi_{H^+,H_2} - \eta_{H_2})$$

$$\begin{aligned}\eta_{H_2} &= E - \varphi_{甘汞} + \varphi_{H^+,H_2} \\ &= E - \varphi_{甘汞} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \\ &= (1.0685 - 0.2802)\text{V} + \frac{RT}{F}\ln(0.10 \times 0.265) \\ &= 0.6950\text{V}。\end{aligned}$$

**4.** 在锌电极上析出氢气的塔菲尔公式为

$$\eta = 0.72 + 0.116\lg j$$

在 298K 时，用 Zn(s) 作阴极，惰性物质作阳极，电解浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $ZnSO_4$ 溶液，设溶液 pH 为 7.0，若要使 $H_2(g)$ 不和锌同时析出应控制什么条件？

**解**　首先计算 $Zn^{2+}$ 和 $H^+$ 在电极上的析出电势。

$$\begin{aligned}\varphi_{Zn^{2+},Zn} &= \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}} \\ &= -0.7628\text{V} + \frac{RT}{2F}\ln 0.1 \\ &= -0.7924\text{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{H^+,H_2} &= \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2} \\ &= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - (0.72 + 0.116\lg j/j^{\ominus})\text{V}\end{aligned}$$

要使 $H^+$ 不发生还原，就要使 $\varphi_{H^+,H_2}$ 略小于 $\varphi_{Zn^{2+},Zn}$，即

$$(-1.1338 - 0.116\lg j/j^{\ominus})\text{V} < -0.7924\text{V}$$

$$j/j^{\ominus} > 1.14 \times 10^{-3}，即\ j > 1.14 \times 10^{-3}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$$

也就是应控制电流密度大于 $1.14 \times 10^{-3}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$，$H_2$ 气才不会和锌同时析出。

**5.** 在 298K 时，当电流密度为 $0.1\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，$H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在

Ag(s) 电极上的超电势分别为 0.87 和 0.98V。今用 Ag(s) 电极插入 0.01mol·kg$^{-1}$ 的 NaOH 溶液中进行电解，问在该条件下在两个银电极上首先发生什么反应？此时外加电压为多少？（设活度系数为 1）

**解** 在阴极上可能还原的阳离子有 $Na^+$ 和 $H^+$，还原电位大者首先还原。

$$\varphi_{Na^+,Na} = \varphi^\ominus_{Na^+,Na} + \frac{RT}{F}\ln a_{Na^+}$$

$$= -2.713V + \frac{RT}{F}\ln 0.01 = -2.831V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-12} - 0.87V$$

$$= -1.58V$$

所以阴极上首先发生 $H^+$ 还原反应，放出 $H_2$ 气。

阳极上可能发生的反应是 $OH^-$ 离子氧化生成 $O_2$ 气或电极 Ag 本身发生氧化生成 $Ag_2O$。

$$\varphi_{O_2,OH^-} = \varphi^\ominus_{O_2,OH^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH} + \eta_{O_2}$$

$$= 0.401V - \frac{RT}{F}\ln 0.01 + 0.98V$$

$$= 1.499V$$

$$2Ag(s) + 2OH^- \rightarrow Ag_2O(s) + H_2O + 2e^-$$

$$\varphi_{Ag_2O,Ag} = \varphi^\ominus_{Ag_2O,Ag} - \frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-}$$

$$= 0.344V - \frac{RT}{F}\ln 0.01$$

$$= 0.4622V$$

故阳极上首先发生的是 Ag 电极本身氧化成 $Ag_2O$，

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = [0.4622 - (-1.58)]V$$

$= 2.042V$

由于生成的 $Ag_2O$ 膜包在银电极外面，会阻止反应的进一步进行。

6. 在 298K、标准压力 $p^\ominus$ 时，某混合溶液中，$CuSO_4$ 浓度为 $0.50mol \cdot kg^{-1}$，$H_2SO_4$ 浓度为 $0.01mol \cdot kg^{-1}$，用铂电极进行电解，首先 Cu(s) 沉积到 Pt 电极上。若 $H_2(g)$ 在 Cu(s) 上的超电势为 0.23V，问当外加电压增加到有 $H_2(g)$ 在电极上析出时，溶液中所余 $Cu^{2+}$ 的浓度为多少？（设活度系数均为 1，$H_2SO_4$ 作一级电离处理）

**解** 在电解进行过程中，在 $Cu^{2+}$ 还原的同时将有相当数量的 $OH^-$ 在阳极上发生氧化，溶液中的 $H^+$ 也同时增加。当溶液中的 $0.50mol \cdot kg^{-1}$ 的 $Cu^{2+}$ 几乎全部还原的同时，溶液中有 $2 \times 0.50mol \cdot kg^{-1}$ 的 $H^+$ 产生，其中一半与 $SO_4^{2-}$ 结合生成 $HSO_4^-$，所以溶液中净的 $H^+$ 浓度为 $(0.50 + 0.01)mol \cdot kg^{-1}$。

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 0.51 - 0.23V = -0.2473V$$

当 $H_2$ 开始析出时，这时 $\varphi_{H^+,H_2} = \varphi_{Cu^{2+},Cu}$

$$-0.2473V = 0.337V + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}$$

$$a_{Cu^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20}$$

$$[Cu^{2+}] = 1.75 \times 10^{-20} mol \cdot kg^{-1}。$$

7. 在 298K、$p^\ominus$ 压力时，以 Pt 为阴极，C（石墨）为阳极，电解含 $CdCl_2(0.01mol \cdot kg^{-1})$ 和 $CuCl_2(0.02mol \cdot kg^{-1})$ 的水溶液。若电解过程中超电势可忽略不计，试问：（设活度系数均为 1）

(1) 何种金属先在阴极析出？

(2) 第二种金属析出时，至少需加多少电压？（设 $H_2$ 因有超电势而不会析出）

(3) 当第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为若干？

(4) 事实上 $O_2(g)$ 在石墨上是有超电势的。若设超电势为 0.6V，则阳极上首先应发生什么反应？

**解** (1) 在阴极上有可能发生反应的有 $Cd^{2+}$、$Cu^{2+}$ 和 $H^+$，它们的析出电势分别为

$$\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

$$= -0.402V + \frac{RT}{2F}\ln 0.01$$

$$= -0.4612V$$

$$\varphi_{Cu^{2+},Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+},Cu} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}$$

$$= 0.337V + \frac{RT}{2F}\ln 0.02 = 0.2868V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \frac{RT}{F}\ln 10^{-7}$$

$$= -0.413V$$

所以阴极上首先发生的反应为 $Cu^{2+}$ 还原成 $Cu(s)$。

(2) 阳极上可能发生氧化反应的有 $H_2O$ 和 $Cl^-$，它们的析出电势分别为

$$\varphi_{O_2,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O} + \frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+}$$

$$= 1.229V + \frac{RT}{F}\ln 10^{-7}$$

$$= 0.8152V$$

$$\varphi_{Cl_2,Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2,Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.360 - \frac{RT}{F}\ln 0.06$$

$$= 1.4323V$$

这时 $H_2O$ 先氧化放出 $O_2$ 气。当铜基本析出后，溶液中的 $H^+$ 浓度

为 0.04mol·kg$^{-1}$，

$$\varphi_{O_2,H_2O} = 1.229V + \frac{RT}{F}\ln 0.04 = 1.1463V$$

在 $Cd^{2+}$ 开始析出时，其析出电势为 $-0.4612V$，

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.1463V - (-0.4612V)$$
$$= 1.6075V。$$

(3) 当 $Cd^{2+}$ 开始还原时，两种析出电势相等，$\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi_{Cu^{2+},Cu}$

$$-0.4612V = 0.337V + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}$$

$a_{Cu^{2+}} = 1.03 \times 10^{-27}$，$[Cu^{2+}] = 1.03 \times 10^{-27}$mol·kg$^{-1}$。

(4) $$\varphi_{O_2,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2,H_2O} + \frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+} + \eta_{O_2}$$
$$= 1.229V + \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} + 0.6V$$
$$= 1.4152V$$

而 $Cl^-$ 的电极电势为 1.4323V，所以仍应是 $H_2O$ 先氧化放出 $O_2$ 气，只有在 $Cl^-$ 的浓度比较大时，才有可能 $Cl^-$ 先氧化放出 $Cl_2$ 气。

**8.** 在 298K、$p^{\ominus}$ 压力时，用铁 Fe(s) 为阴极，C(石墨) 为阳极，电解 6.0mol·kg$^{-1}$ 的 NaCl 水溶液，若 $H_2$(g) 在铁阴极上的超电势为 0.20V，$O_2$(g) 在石墨阳极上的超电势为 0.60V，$Cl_2$(g) 的超电势可忽略不计，试说明两极上首先发生的反应及计算至少需加多少外加电压，电解才能进行。(设活度系数均为 1)

**解**　由于 $Na^+$ 还原成 Na(s) 的析出电势很小，所以阴极上首先发生 $H^+$ 还原放出 $H_2$ 气的反应

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$
$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - 0.20V = -0.614V$$

阳极上有可能发生氧化反应的离子有 $OH^-$ 和 $Cl^-$，

$$\varphi_{O_2,OH^-} = \varphi^{\ominus}_{O_2,OH^-} - \frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-} + \eta_{O_2}$$

$$= 0.401V - \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} + 0.6V$$

$$= 1.415V$$

$$\varphi_{Cl_2,Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2,Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.36V - \frac{RT}{F}\ln 6.0 = 1.314V$$

所以阳极上是 $Cl^-$ 氧化放出 $Cl_2$ 气。

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.314V - (-0.614V)$$

$$= 1.928V$$

**9.** 在 298K、$p^{\ominus}$ 压力时，电解一含 $Zn^{2+}$ 溶液，希望当 $Zn^{2+}$ 浓度降至 $1 \times 10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$ 时，仍不会有 $H_2(g)$ 析出，试问溶液的 pH 值应控制在多少为好？已知 $H_2(g)$ 在 Zn(s) 上的超电势为 0.72V，并设此值与浓度无关。

**解** $$\varphi_{Zn^{2+},Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$= -0.7628V + \frac{RT}{2F}\ln(1 \times 10^{-4})$$

$$= -0.8811V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= (-0.05915pH - 0.72)V$$

要 $H_2$ 气不析出，$\varphi_{H^+,H_2}$ 要小于 $\varphi_{Zn^{2+},Zn}$

$$(-0.05915pH - 0.72)V < -0.8811V$$

解得 pH > 2.72。

**10.** 在 298K、$p^{\ominus}$ 压力时，用电解沉积法分离 $Cd^{2+}$、$Zn^{2+}$ 混合溶液，已知 $Cd^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的浓度均为 $0.10mol \cdot kg^{-1}$（设活度系数均为 1），$H_2(g)$ 在 Cd(s) 和 Zn(s) 上的超电势分别为 0.48 和 0.70V，设电解液的 pH 保持为 7.0。试问：

(1) 阴极上首先析出何种金属？

(2) 第二种金属析出时第一种析出的离子的残留浓度为多少？

(3) 氢气是否有可能析出而影响分离效果？

**解** (1) $\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$

$= -0.403V + \frac{RT}{2F}\ln 0.10$

$= -0.433V$

$\varphi_{Zn^{2+},Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}$

$= -0.763V + \frac{RT}{2F}\ln 0.10$

$= -0.793V$

所以在阴极上首先析出的是金属 Cd。

(2) 当金属 Zn 开始析出时，

$$\varphi_{Zn^{2+},Zn} = \varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

$$-0.793V = -0.403V + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

解得　$a_{Cd^{2+}} = 6.5 \times 10^{-14}$，即$[Cd^{2+}] = 6.5 \times 10^{-14} mol \cdot kg^{-1}$。

(3) $\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = -0.414V$

$\varphi_{H^+,H_2}$(在 Cd(s) 上) $= (-0.414 - 0.48)V = -0.89V$

$\varphi_{H^+,H_2}$(在 Zn(s) 上) $= (-0.414 - 0.70)V = -1.11V$

从三个 $\varphi_{H^+,H_2}$ 值可知，若是惰性电极，$H_2$ 气有可能首先析出。但在 Cd(s) 电极或 Zn(s) 电极上，由于超电势的存在，$H_2$ 气不可能析出来，因为它的析出电势比 $Cd^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的析出电势都小。

**11.** 在 298K、$p^{\ominus}$ 压力时，电解含有 $Ag^+$ ($a_{Ag^+} = 0.05$)、$Fe^{2+}$ ($a_{Fe^{2+}} = 0.01$)、$Cd^{2+}$ ($a_{Cd^{2+}} = 0.001$)、$Ni^{2+}$ ($a_{Ni^{2+}} = 0.1$) 和 $H^+$ ($a_{H^+} = 0.001$，并设 $a_{H^+}$ 不随电解的进行而变化) 的混合溶液，又已

知 $H_2$(g) 在 Ag、Ni、Fe 和 Cd 上的超电势分别为 0.20、0.24、0.18 和 0.30V。当外加电压从零开始逐渐增加时，试用计算说明在阴极上析出物质的顺序。

**解**　在阴极上可能析出的阳离子的电极电势分别为

$$\varphi_{Ag^+,Ag} = \varphi^{\ominus}_{Ag^+,Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}$$

$$= 0.7994V + \frac{RT}{F}\ln 0.05$$

$$= 0.722V$$

$$\varphi_{Fe^{2+},Fe} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+},Fe} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}$$

$$= -0.4402V + \frac{RT}{2F}\ln 0.01$$

$$= -0.4994V$$

$$\varphi_{Cd^{2+},Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

$$= -0.403V + \frac{RT}{2F}\ln 0.001$$

$$= -0.4917V$$

$$\varphi_{Ni^{2+},Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+},Ni} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ni^{2+}}$$

$$= -0.250V + \frac{RT}{2F}\ln 0.1$$

$$= -0.2796V$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \frac{RT}{F}\ln 0.001$$

$$= -0.1775V$$

考虑 $H_2$ 在各电极上的超电势，其实际析出电势分别为

$$\varphi_{H^+,H_2}(Ag) = -0.1775V - 0.20V = -0.3775V$$

$$\varphi_{H^+,H_2}(Ni) = -0.1775V - 0.24V = -0.4175V$$

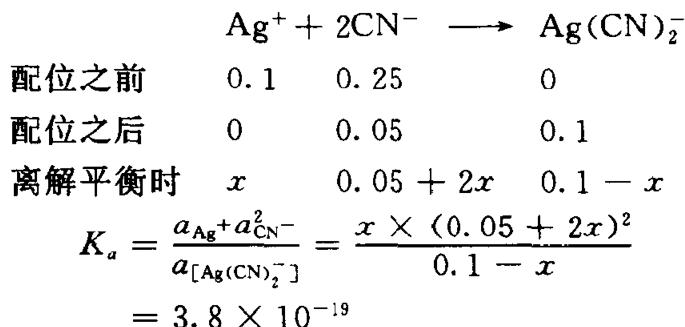
$$\varphi_{H^+,H_2}(Fe) = -0.1775V - 0.18V = -0.3575V$$

$$\varphi_{H^+,H_2}(Cd) = -0.1775V - 0.30V = -0.4775V$$

根据在阴极上析出电势大的先析出的原则，从理论上讲，以上各种离子在阴极上析出的顺序为 Ag，Ni，$H_2$，Cd，Fe。

**12.** 在 298K、原始浓度 $Ag^+$ 为 0.1 $mol \cdot kg^{-1}$ 和 $CN^-$ 为 0.25 $mol \cdot kg^{-1}$ 的溶液中形成了配离子 $Ag(CN)_2^-$，其离解常数 $K_a = 3.8 \times 10^{-19}$。试计算在该溶液中 $Ag^+$ 的浓度和 Ag(s) 的析出电势。（设活度系数均为 1）

**解** 设溶液中 $Ag^+$ 的活度为 $x$。



$$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$

| | $Ag^+$ | $CN^-$ | $Ag(CN)_2^-$ |
|---|---|---|---|
| 配位之前 | 0.1 | 0.25 | 0 |
| 配位之后 | 0 | 0.05 | 0.1 |
| 离解平衡时 | $x$ | $0.05 + 2x$ | $0.1 - x$ |

$$K_a = \frac{a_{Ag^+} a_{CN^-}^2}{a_{[Ag(CN)_2^-]}} = \frac{x \times (0.05 + 2x)^2}{0.1 - x}$$

$$= 3.8 \times 10^{-19}$$

为了简化起见，作适当近似，因 $x$ 很小，所以

$$\frac{x \times (0.05)^2}{0.1} = 3.8 \times 10^{-19}, x = 1.52 \times 10^{-17}$$

$$[Ag^+] = 1.52 \times 10^{-17} mol \cdot kg^{-1}$$

$$\varphi_{Ag^+,Ag} = \varphi^{\ominus}_{Ag^+,Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

$$= 0.7994V + \frac{RT}{F} \ln(1.52 \times 10^{-17})$$

$$= -0.196V$$

**13.** 欲从镀银废液中回收金属银，废液中 $AgNO_3$ 的浓度为 $1 \times 10^{-6} mol \cdot kg^{-1}$，还含有少量的 $Cu^{2+}$。今以银为阴极、石墨为阳极用电解法回收银，要求银的回收率达 99%。试问阴极电位应控制在什么范围之内？$Cu^{2+}$ 浓度应低于多少才不致使 Cu(s) 和 Ag(s) 同时析出？（设所有活度系数均为 1）

**解** 当 $Ag^+$ 的回收率达 99% 时，残余的 $Ag^+$ 浓度为

$$[Ag^+] = (1 \times 10^{-6} mol \cdot kg^{-1}) \times (1 - 99\%)$$

$$= 1 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

这时，$Ag^+$ 的析出电势为

$$\varphi_{Ag^+,Ag} = \varphi^\ominus_{Ag^+,Ag} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}$$

$$= 0.799\text{V} + \frac{RT}{F}\ln(1 \times 10^{-8})$$

$$= 0.3261\text{V}$$

所以阴极电势要控制在低于 0.3261V 的范围内。在该电位下，$Cu^{2+}$ 的允许浓度为

$$0.3261\text{V} = \varphi^\ominus_{Cu^{2+},Cu} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}$$

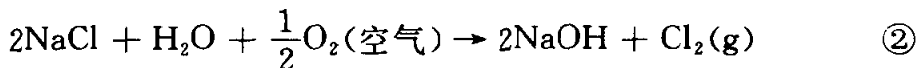
$a_{Cu^{2+}} = 0.428$，则$[Cu^{2+}]$应小于 $0.428\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$。

**14.** 工业上目前电解食盐水制造 NaOH 的反应为



$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad ①$$

有人提出改进方案，改造电解池的结构，使电解食盐水的总反应为



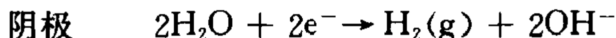
$$2NaCl + H_2O + \frac{1}{2}O_2(\text{空气}) \rightarrow 2NaOH + Cl_2(g) \qquad ②$$

(1) 分别写出两种电池的阴极和阳极反应。

(2) 计算在 298K 时，两种反应的理论分解电压各为多少？设活度均为 1，溶液 pH = 14。

(3) 计算改进方案在理论上可节约多少电能？(用百分数表示)

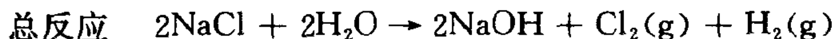
**解** (1) 电解池 ① 的两极反应分别为



阴极 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$



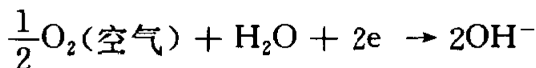
阳极 $2NaCl - 2e^- \rightarrow 2Na^+ + Cl_2(g)$



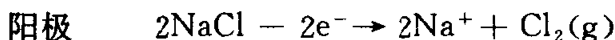
总反应 $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2(g) + H_2(g)$

电解池 ② 的两极反应分别为

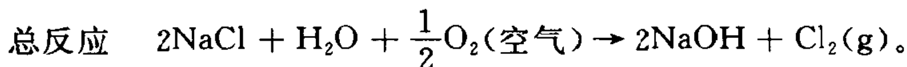
阴极(又称耗氧阴极)



$$\frac{1}{2}O_2(\text{空气}) + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$



阳极 $2NaCl - 2e^- \rightarrow 2Na^+ + Cl_2(g)$



总反应 $2NaCl + H_2O + \frac{1}{2}O_2(空气) \rightarrow 2NaOH + Cl_2(g)$。

(2) $\varphi_{阳} \approx \varphi^{\ominus}_{Cl_2,Cl} = 1.36V$

$$\varphi_{阴}① = \varphi_{H^+,H_2} = \frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^-}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln(1 \times 10^{-14}) = -0.83V$$

$$E_{分解}① = 1.36V - (-0.83V) = 2.19V$$

$$\varphi_{阴}② = \varphi_{O_2,OH^-} = \varphi^{\ominus}_{O_2,OH^-} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{OH^-}}{a^{1/2}_{O_2}}$$

$$= 0.401V - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{\sqrt{0.21}} = 0.39V$$

$$E_{分解}② = 1.36V - 0.39V = 0.97V。$$

(3) 节约电能的百分数相当于降低电压的百分数

$$\frac{(2.19 - 0.97)V}{2.19V} \times 100\% = 56\%$$

**15.** 某一溶液中含 KCl、KBr 和 KI 的浓度均为 $0.1mol \cdot kg^{-1}$。今将该溶液放入带有 Pt 电极的素烧瓷杯内，将杯再放在一带有 Zn(s) 电极和大量 $0.1mol \cdot kg^{-1}$ 的 $ZnCl_2$ 溶液的较大器皿中，若略去液接电势和极化影响，试求 298K 时下列各情况所需施加的外电压最小为若干?设活度系数均为 1。

(1) 析出 99% 的碘。

(2) 析出 $Br_2$ 至 $Br^-$ 浓度为 $1 \times 10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$。

(3) 析出 $Cl_2$ 至 $Cl^-$ 浓度为 $1 \times 10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$。

**解** 在这样的电解池中，阴极上总是 $H^+$ 还原放出 $H_2$ 气，

$$\varphi_{阴} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = -0.414V$$

(1) 析出 99% 的碘后，$I^-$ 离子的剩余浓度为

$0.1mol \cdot kg^{-1} \times (1 - 99\%) = 1 \times 10^{-3}mol \cdot kg^{-1}$

$$\varphi_{阳} = \varphi_{I_2,I^-} = \varphi^{\ominus}_{I_2,I^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{I^-}$$

$$= 0.535V - \frac{RT}{F}\ln(1 \times 10^{-3}) = 0.712V$$

$$E_{分解}(1) = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.712V - (-0.414V)$$

$$= 1.126V$$

(2) 剩余 $Br^-$ 的浓度为 $1 \times 10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$

$$\varphi_{阳} = \varphi_{Br_2,Br^-} = \varphi^{\ominus}_{Br_2,Br^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}$$

$$= 1.065V - \frac{RT}{F}\ln(1 \times 10^{-4})$$

$$= 1.301V$$

$$E_{分解}(2) = 1.301V - (-0.414V) = 1.715V$$

(3) $Cl^-$ 的剩余浓度为 $1 \times 10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$

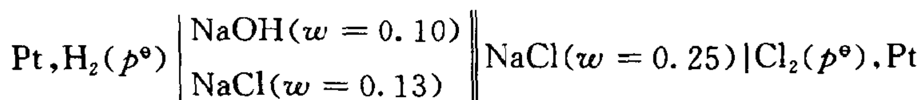
$$\varphi_{阳} = \varphi_{Cl_2,Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2,Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.360V - \frac{RT}{F}\ln(1 \times 10^{-4})$$

$$= 1.596V$$

$$E_{分解}(3) = 1.596V - (-0.414V) = 2.010V$$

**16.** 氯碱工业用铁网为阴极，石墨棒为阳极电解 $w(NaCl) = 0.25$ 的 NaCl 溶液来获得 $Cl_2(g)$ 和 NaOH 溶液。NaCl 溶液不断地加到阳极区，然后经过隔膜进入阴极区。若某电解槽内阻为 $8 \times 10^{-4}\Omega$，外加电压为 4.5V，电流强度为 2000A。每小时从阴极区流出的溶液为 27.46kg，其中 $w(NaOH) = 0.10$；$w(NaCl) = 0.13$。已知下述电池的电动势为 2.3V



$$Pt, H_2(p^{\ominus}) \left| \begin{matrix} NaOH(w = 0.10) \\ NaCl(w = 0.13) \end{matrix} \right\| NaCl(w = 0.25) | Cl_2(p^{\ominus}), Pt$$

试求：

(1) 该生产过程的电流效率。

(2) 该生产过程的能量效率(即生产一定量产品时,理论上所需的电能与实际消耗的电能之比)。

(3) 该电解池中用于克服内阻及用于克服极化的电势降各为多少?

**解** (1) 每小时生产 NaOH 物质的量为

$$n(\text{NaOH}) = \frac{27460\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \times 0.10}{40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 68.65\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$I_{\text{理论}} = \frac{68.65\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}{3600\text{s} \cdot \text{h}^{-1}}$$

$$= 1840\text{C} \cdot \text{s}^{-1} = 1840\text{A}$$

$$I_{\text{实际}} = 2000\text{A}$$

$$\text{电流效率} = \frac{I_{\text{理论}}}{I_{\text{实际}}} = \frac{1840\text{A}}{2000\text{A}} \times 100\% = 92\%$$

(2) $\text{理论电能} = I_{\text{理论}}E_{\text{可逆}}t = 1840\text{A} \times 2.3\text{V} \times t$

$\text{实际电能} = I_{\text{实际}}E_{\text{外加}}t = 2000\text{A} \times 4.5\text{V} \times t$

$$\text{电能效率} = \frac{\text{理论电能}}{\text{实际电能}} = \frac{1840\text{A} \times 2.3\text{V} \times t}{2000\text{A} \times 4.5\text{V} \times t} \times 100\%$$

$$= 47\%$$

(3) $E_{\text{外加}} = E_{\text{可逆}} + IR + \eta$

克服内阻电势降 $IR = 2000\text{A} \times 0.0008\Omega = 1.6\text{V}$

克服极化电势降 $\eta = E_{\text{外加}} - E_{\text{可逆}} - IR$

$$= (4.5 - 2.3 - 1.6)\text{V}$$

$$= 0.6\text{V}$$

**17.** 以Ni(s)为电极、KOH水溶液为电解质的可逆氢、氧燃料电池在 298K 和 $p^\ominus$ 压力下稳定地连续工作,试回答下述问题:

(1) 写出该电池的表示式、电极反应和电池反应。

(2) 求一个 100W($1\text{W} = 3.6\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$) 的电池,每分钟需要供给 298K、$p^\ominus$ 压力的 $H_2(g)$ 多少体积?已知该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = -236\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$(每 mol$H_2(g)$)。

(3) 该电池的电动势为多少？

**解** (1) $Ni(s), H_2(g) | KOH(aq) | O_2(g), Ni(s)$

负极 $H_2 + 2OH^- - 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

正极 $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

电池反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$

(2) $100W = 100 \times 3.6kJ \cdot h^{-1} = 360kJ \cdot h^{-1}$

$= 6kJ \cdot min^{-1}$

可逆操作时，$\Delta_r G_m^\ominus = -W_{max}, W_{max} = 236kJ \cdot mol^{-1}$

$$n_{H_2} = \frac{6kJ \cdot min^{-1}}{236kJ \cdot mol^{-1}} = 0.0254mol \cdot min^{-1}$$

$$V_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{p}$$

$= 0.0254mol \cdot min^{-1} \times 8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298K \div 101325Pa$

$= 6.21 \times 10^{-4}m^3 \cdot min^{-1}$

(3) $$E^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{236000J \cdot mol^{-1}}{2 \times 96500C \cdot mol^{-1}}$$

$= 1.223V$

**18.** 金属的电化腐蚀是金属作原电池的阳极而被氧化，在不同的pH条件下，原电池中的还原作用可能有下列几种：

酸性条件：$2H_3O^+ + 2e^- = 2H_2O + H_2(p^\ominus)$

$O_2(p^\ominus) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

碱性条件：$O_2(p^\ominus) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

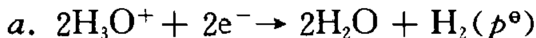
所谓金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子的浓度至少为$1 \times 10^{-6}mol \cdot kg^{-1}$。现有如下6种金属：Au、Ag、Cu、Fe、Pb和Al，试问哪些金属在下列pH条件下会被腐蚀：

(1) 强酸性溶液 pH = 1；(2) 强碱性溶液 pH = 14；

(3) 微酸性溶液 pH = 6；(4) 微碱性溶液 pH = 8。

所需的 $\varphi^{\ominus}$ 值自己查阅，设所有的活度系数均为 1。

**解** 发生还原作用的电极电势分别为



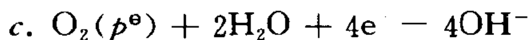
$a.\ 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2(p^{\ominus})$

$$\varphi_a = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = -0.059\text{pH}$$



$b.\ O_2(p^{\ominus}) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

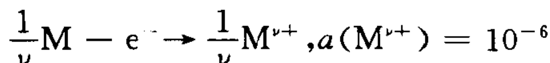
$$\varphi_b = 1.23\text{V} - 0.059\text{pH}$$



$c.\ O_2(p^{\ominus}) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

$$\varphi_c = 1.23\text{V} - 0.059\text{pH}$$

金属发生氧化为负极，与发生还原反应的电极组成原电池，若电池的 $E$ 大于零，则金属有可能被腐蚀。现计算各金属的电极电势，为方便起见，先列出计算通式



$$\frac{1}{\nu}\text{M} - e^- \rightarrow \frac{1}{\nu}\text{M}^{\nu+}, a(\text{M}^{\nu+}) = 10^{-6}$$

$$\varphi_{\text{M}^{\nu+},\text{M}} = \varphi^{\ominus}_{\text{M}^{\nu+},\text{M}} + \frac{RT}{F}\ln(a_{\text{M}^{\nu+}})^{1/\nu}$$

$$= \varphi^{\ominus}_{\text{M}^{\nu+},\text{M}} + \frac{1}{\nu}0.059\lg 10^{-6}$$

$$= \varphi^{\ominus}_{\text{M}^{\nu+},\text{M}} - \frac{0.354\text{V}}{\nu}$$

$$\varphi_{\text{Al}^{3+},\text{Al}} = -1.66\text{V} - \frac{0.354\text{V}}{3} = -1.78\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+},\text{Cu}} = 0.337\text{V} - \frac{0.354\text{V}}{2} = 0.160\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+},\text{Fe}} = -0.440\text{V} - \frac{0.354\text{V}}{2} = -0.617\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+},\text{Pb}} = -0.126\text{V} - \frac{0.354\text{V}}{2} = -0.303\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^{+},\text{Ag}} = 0.799\text{V} - \frac{0.354\text{V}}{1} = 0.445\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Au}^{3+},\text{Au}} = 1.50\text{V} - \frac{0.354\text{V}}{3} = 1.38\text{V}$$

当 pH = 6 时，$\varphi_a = (-0.059 \times 6)\text{V} = -0.354\text{V}$

$E = \varphi_a - \varphi_{M^{\nu+}}$，M > 0，Al、Fe 可被腐蚀

pH = 6 时，$\varphi_b = 0.88V$，以这种方式腐蚀金属，除 Au 以外的所有金属都可被腐蚀，可见在酸性条件下，又有 $O_2(g)$ 存在时，腐蚀金属的可能性要比单纯在酸性溶液中强得多。

当 pH = 1 时，$\varphi_a = -0.059V$，Al、Fe、Pb 可被腐蚀。$\varphi_b = 1.17V$，除 Au 以外的金属都可被腐蚀。

当 pH = 8 时，$\varphi_c = 0.757V$，除 Au 外所有金属都可被腐蚀。

当 pH = 14 时，$\varphi_c = 0.403V$，除 Au、Ag 外，其余金属都可被腐蚀。

## 四　自测题

**(一) 选择题**

1. 当发生极化现象时，两电极的电极电势将发生如下变化 (　　)

(a) $\varphi_{阳}$ 变大，$\varphi_{阴}$ 变小　　(b) $\varphi_{阳}$ 变小，$\varphi_{阴}$ 变大

(c) 两者都变大　　(d) 两者都变小

2. 用铜电极电解 $CuCl_2$ 的水溶液，不考虑超电势，在阳极上将会发生什么反应。已知 $\varphi^\ominus(Cu^{2+},Cu) = 0.34V$，$\varphi^\ominus(O_2,H_2O) = 1.23V$，$\varphi^\ominus(Cl_2,Cl^-) = 1.36V$ (　　)

(a) 析出氧气　　(b) 析出氯气

(c) 析出铜　　(d) 铜电极溶解

3. 已知 $\varphi^\ominus(Fe^{2+},Fe) = -0.44V$，$\varphi^\ominus(Cd^{2+},Cd) = -0.40V$，将 Fe(s) 和 Cd(s) 的粉末投入含 $Fe^{2+}(0.1mol \cdot kg^{-1})$ 和含 $Cd^{2+}(0.001mol \cdot kg^{-1})$ 的溶液中，Fe(s) 和 Cd(s) 粉将 (　　)

(a) 都溶解　　(b) Fe(s) 不溶，Cd(s) 溶解

(c) 都不溶解　　(d) Fe(s) 溶解，Cd(s) 不溶

4. 298K，$0.1mol \cdot kg^{-1}$ 的 HCl 溶液中，氢电极的可逆电势约为

$-0.06V$，当用Cu电极电解此溶液，氢在Cu电极上的析出电势应（　　）

(a) 大于 $-0.06V$　　(b) 等于 $-0.06V$

(c) 小于 $-0.06V$　　(d) 无法判定

5. 极谱分析仪所用的测量阴极为（　　）

(a) 电化学极化电极　　(b) 浓差极化电极

(c) 理想可逆电极　　(d) 难极化电极

6. 以石墨为阳极，电解 $0.01mol \cdot kg^{-1}$ NaCl 溶液，在阳极上首先析出（　　）

(a) $Cl_2(g)$　　(b) $O_2(g)$

(c) $Cl_2$ 与 $O_2$ 混合气　　(d) 无气体析出

已知 $\varphi^\ominus(Cl^- |Cl_2|Pt) = 1.36V$，$\eta(Cl_2) = 0$

$\varphi^\ominus(H_2O|O_2|Pt) = 1.229V$，$\eta(O_2) = 0.8V$

7. 298K，以1A电流电解 $CuSO_4$ 溶液，析出0.1molCu(s)，需时间约为（　　）

(a) 20.2h　　(b) 5.4h

(c) 2.7h　　(d) 1.5h

8. 电解时，在阳极上首先发生氧化反应的是（　　）

(a) 标准还原电势最大者

(b) 标准还原电势最小者

(c) 考虑极化后实际析出电势最大者

(d) 考虑极化后实际析出电势最小者

9. 通电于含有相同浓度的 $Fe^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 的电解质溶液，已知

$\varphi^\ominus(Fe^{2+},Fe) = -0.440V$，$\varphi^\ominus(Ca^{2+},Ca) = -2.866V$

$\varphi^\ominus(Zn^{2+},Zn) = -0.763V$，$\varphi^\ominus(Cu^{2+},Cu) = 0.337V$

设 $H_2$ 因有超电势而不析出，则这些金属析出的次序为（　　）

(a) $Ca \rightarrow Zn \rightarrow Fe \rightarrow Cu$　　(b) $Ca \rightarrow Fe \rightarrow Zn \rightarrow Cu$

(*c*) Cu → Fe → Zn → Ca　　　　(*d*) Ca → Cu → Zn → Fe

**10.** 下列对铁表面防腐方法中属于“电化保护”的是　　(　　)

(*a*) 表面喷漆　　　　　　　(*b*) 电镀

(*c*) Fe 件上嵌 Zn 块　　　　(*d*) 加缓蚀剂

**(二) 计算题**

**1.** 将 Ag 电极插入稀 NaOH 溶液电解，阴、阳极上分别有 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 析出，当电流密度为 $0.1A \cdot cm^{-2}$ 时，$H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在 Ag(s) 上的超电势分别为 0.3 和 0.98V，试求在该电流密度下使电解池正常工作至少需加多大外电压？忽略由于内阻引起的电压降，已知 $E^{\ominus}$(燃料电池) 为 1.229V。

**2.** 298K 时用铂电极电解 $1mol \cdot kg^{-1}$ 的 $H_2SO_4$ 溶液(设活度系数为 1)。

(1) 计算理论分解电压。

(2) 若两电极面积均为 $1cm^2$，电解液电阻为 $100\Omega$，$H_2$ 和 $O_2$ 的超电势与电流密度 $j$ 的关系为

$$\eta_{H_2} = 0.472 + 0.118\lg j/[j]$$

$$\eta_{O_2} = 1.062 + 0.118\lg j/[j]$$

问当通过的电流为 1mA 时外加电压为若干？已知 $\varphi^{\ominus}(H^+, H_2O|O_2) = 1.229V$。

**3.** 在 298K 标准压力时，用 Pt 电极电解含有 $0.50mol \cdot kg^{-1}$ 的 $CuSO_4$ 和 $0.01mol \cdot kg^{-1}$ 的 $H_2SO_4$ 的混合溶液，开始阴极上有 Cu(s) 析出，当外加电压增加到阴极有 $H_2(g)$ 开始析出时，溶液中剩余的 $Cu^{2+}$ 浓度为多少？已知 $H_2(g)$ 在 Cu(s) 上的超电势为 0.23V，$\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}, Cu) = 0.337V$。设活度系数均为 1。

**4.** 氢在铁电极上超电势为 0.35V，阴极区电解液中 $Fe^{2+}$ 的活度为 0.8，电解时不希望 $H_2$ 在电极上析出，问溶液中 pH 最低需要保持多少？已知 $\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}, Fe) = -0.440V$。

5. 298K 时，某水溶液中含有 $Cd^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 离子，两者浓度都是 $0.5 mol \cdot kg^{-1}$，此溶液的 pH = 5。现在用 Ni(s) 作阴极来电解，已知 $\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} = -0.403V$，$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} = -0.763V$，$H_2$ 在 Ni 上、Cd 上和 Zn 上的超电势分别为 0.14、0.48 和 0.70V。试计算：

(1) 在 Ni(s) 阴极上首先析出什么物质？

(2) 当第二种物质析出时，第一种物质的离子的剩余浓度为多少？设溶液的 pH 在电解过程中并不因第一种离子在阴极析出而改变。

## 自测题答案

（一）1-*a*；2-*d*；3-*b*；4-*c*；5-*b*；6-*a*；7-*b*；8-*d*；9-*c*；10-*c*

（二）1-$E_{(分解)} = 2.509V$

2-(1) 1.229V　设 $H_2SO_4$ 为一级电离

(2) 2.155V

3- $1.75 \times 10^{-20} mol \cdot kg^{-1}$（$H_2SO_4$ 作一级电离处理，考虑电解过程中 $H^+$ 浓度的变化）

4-pH > 1.56

5-(1) 在 Ni(s) 阴极上先析出 Cd(s)

(2) 第二种析出的是 Zn(s)，这时 $Cd^{2+}$ 的剩余浓度为 $3.5 \times 10^{-13} mol \cdot kg^{-1}$

# 第十章　化学动力学基础(一)

## 一　基本公式和内容提要

反应速率定义：

$$r = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \tag{10-1}$$

对任意反应　$eE + fF = gG + hH$

$$r = -\frac{1}{e}\frac{\mathrm{d}[E]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{f}\frac{\mathrm{d}[F]}{\mathrm{d}t}$$

$$= \frac{1}{g}\frac{\mathrm{d}[G]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{h}\frac{\mathrm{d}[H]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_B}\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} \tag{10-2}$$

质量作用定律(只用于基元反应)：



$$A + B \xrightarrow{k} P$$

$$r = k[A][B] \tag{10-3}$$

具有简单级数反应的速率公式及特点见表10-1。

阿仑尼乌斯经验式：

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{10-4}$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{10-5}$$

$$E_a = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k/[k]}{\mathrm{d}T} \tag{10-6}$$

$$E_a = E + mRT \tag{10-7}$$

本章所讨论的反应基本上都在等容条件下进行。常见的基元反应中绝大部分是一级或二级反应，极少数是三级反应。零级反应主要与表面催化反应有关。具有简单级数的反应不一定是基元反应，在速率方程的微分表达式、积分表达式、半衰期计算式、速率常

**表 10-1**

| 级数 | 反应类型 | 微分式 | 积分式 | 半衰期 $t_{1/2}$ | $k$ 单位 |
|---|---|---|---|---|---|
| 零级 | 表面催化反应 | $\frac{dx}{dt}=k_0$ | $x=k_0t$ | $\frac{a}{2k_0}$ | (浓度)(时间)$^{-1}$ |
| 一级 | $A\longrightarrow P$ | $\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)$ | $\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$ | $\frac{\ln 2}{k_1}$ | (时间)$^{-1}$ |
| 二级 | $A+B\longrightarrow P$<br>$(a=b)$<br><br>$(a\neq b)$ | $\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)^2$<br>$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)\times(b-x)$ | $\frac{x}{a(a-x)}=k_2t$<br>$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=k_2t$ | $\frac{1}{k_2a}$ | (浓度)$^{-1}$(时间)$^{-1}$ |
| 三级 | $A+B+C\longrightarrow P$<br>$(a=b=c)$ | $\frac{dx}{dt}=k_3(a-x)^3$ | $\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right]=k_3t$ | $\frac{3}{2k_3a^2}$ | (浓度)$^{-2}$(时间)$^{-1}$ |
| $n$ 级<br>$(n\neq 1)$ | $R^n\rightarrow P$ | $\frac{dx}{dt}=k(a-x)^n$ | $\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]=kt$ | $A\frac{1}{a^{n-1}}$ | (浓度)$^{1-n}$(时间)$^{-1}$ |

数 $k$ 的单位及浓度与时间变化的线性关系等方面都有其自身的特点，可根据这些特点来判断反应的级数或计算未知量。复杂反应是基元反应的组合，所以掌握了基元反应的各种特点和计算方法，就容易处理动力学中较复杂的反应。

确定简单反应的反应级数和计算反应的速率常数，即建立动力学方程通常有四种方法：(1) 积分法又称尝试法；(2) 微分法；(3) 半衰期法；(4) 改变反应物数量比例的方法。可根据实验数据或题目所给的已知条件选用合适的方法。

对复杂反应要抓住每种反应的特点及未知量与已知条件之间的关系，化繁为简或作某些必要的近似，从而求出所需结果。

对峙反应的特点是反应的总速率是正、逆反应速率的代数和；达到平衡时宏观速率为零，把正、逆反应的速率常数之间的关系与平衡常数或平衡浓度相联系，再与积分式中两个速率常数的表示式联立，就可求得正、逆反应的速率常数之值。例如对于 1-1 级对峙反应

$$r = k_1(a - x) - k_{-1}x$$

平衡时 $$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a - x_e}$$

两方程联立再作定积分就可分别求出 $k_1$ 和 $k_{-1}$ 之值。

平行反应的特点是反应总速率是所有平行发生的反应速率的加和。若反应开始时只有反应物，则各个平行反应所进行的温度、时间都相同，所以反应速率之比等于生成物数量之比，也等于速率常数之比，再与积分式中 $k$ 之间的关系式联立就可求出各平行反应的 $k$ 值。加入选择性催化剂可以改变 $k_1/k_2$ 的比值，使反应主要向所需产品的方向进行。也可以根据各个平行反应的实验活化能的不同，用改变温度的方法来改变 $k$ 之间的比值。一般来说，$E_a$ 值大的反应，$k$ 值随 $T$ 的变化率大，升高温度对 $E_a$ 值大的反应有利；反之亦然。

连续反应的特点是前一步的生成物就是后一步反应的反应物；中间产物的浓度在某时刻会出现极大值，若中间产物是所需的产品，就要用求极值的方法求出产品浓度最大时的反应时间 $t_m$，以便控制反应进行程度。若前后两个反应的 $k$ 值相差很大，就可作适当近似，忽略相比之下反应快的一步，然后将慢的一步按简单反应处理，往往最慢的一步反应是整个连续反应的速率决定步骤（简称速决步）。

直链反应一般由链的引发、传递和终止几步构成，反应的动力学表示式不能根据反应的总的化学计量式用质量作用定律来表示，而要根据反应的历程来推导。首先从反应速率随反应物浓度的下降或生成物浓度的上升写出动力学表示式，一般情况下，慢步骤是整个链反应的速决步，然后用稳态近似法或平衡态假设把动力学表示式中的中间产物浓度项用反应物或生成物的浓度项代替，才得到链反应的速率表示式。最后用实验数据验证所写动力学方程的正确性或用实验所得的速率方程判断所列的反应机理的正确性。

反应速率总是随着温度的升高而增加（光化反应例外）。范霍夫近似规则认为，每升高 10K，反应速率增加 2～4 倍。阿仑尼乌斯经验式总结了速率常数 $k$ 与温度 $T$ 之间的定量关系，从而已知 $E_a$ 时可以从一个温度下的 $k_1$ 值求另一温度下的 $k_2$ 值，或从不同温度下的 $k$ 值计算反应的实验活化能。阿仑尼乌斯认为，实验活化能 $E_a$ 是与温度无关的常数，实际上当温度变化区间较大时，$E_a$ 也是温度的函数。活化能的大小对反应速率影响很大，活化能除了可从实验测定以外，还可根据一些键能的数据和经验规律进行估算。

## 二　思考题和例题

### 思考题

**1.** 请判断下列说法是否正确

(1) 反应级数等于反应分子数。

(2) 反应级数不一定是简单的正整数。

(3) 具有简单级数的反应是基元反应。

(4) 不同反应若具有相同级数形式,一定具有相同反应机理。

(5) 反应分子数只能是正整数,一般不会大于 3。

(6) 某化学反应式为 $A + B = C$,则该反应为双分子反应。

**2.** 反应 $Pb(C_2H_5)_4 = Pb + 4C_2H_5$ 是否可能为基元反应?为什么?

**3.** 阿仑尼乌斯经验式的适用条件是什么?实验活化能 $E_a$ 对于基元反应和复杂反应含义有何不同?

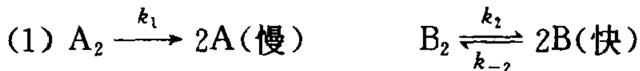
**4.** 对于一级反应,列式表示反应物反应掉 $\frac{1}{n}$ 时所需时间。

**5.** 某反应物消耗掉 50% 和 75% 时所需的时间分别为 $t_{1/2}$ 和 $t_{1/4}$,若反应对该反应物分别是一级、二级和三级,则 $t_{1/2} : t_{1/4}$ 的比值分别为多少?

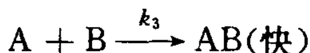
**6.** 有一平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{1} B \\ \xrightarrow{2} C \end{cases}$ ,已知 $E_1 > E_2$,若 B 是所需要的产品,从动力学的角度定性地考虑应采用怎样的反应温度。

**7.** 某定容基元反应的热效应为 $100 kJ \cdot mol^{-1}$,则该正反应的实验活化能的数值将大于、等于还是小于 $100 kJ \cdot mol^{-1}$,或是不能确定?如果反应热效应为 $-100 kJ \cdot mol^{-1}$,则 $E_a$ 的数值又将如何?

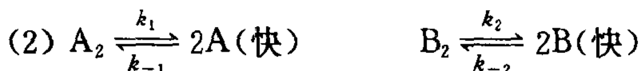
**8.** 反应 $A_2 + B_2 = 2AB$ 可能有如下几种反应机理,试分别写出其动力学方程的表示式:



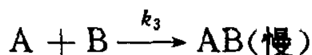
(1) $A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$(慢)　　$B_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2B$(快)



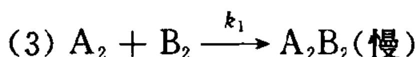
$A + B \xrightarrow{k_3} AB$(快)

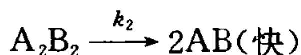


(2) $A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A$(快)　　$B_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2B$(快)



$A + B \xrightarrow{k_3} AB$(慢)

(3) 



**思考题选解**

**1-** (1) 错;(2) 对;(3) 错;(4) 错;(5) 对;(6) 错。

**2-** 不可能是基元反应。因逆反应不可能是基元反应,根据微观可逆性原理,整个反应不可能是基元反应。

**3-** 因假定指前因子 $A$ 和实验活化能 $E_a$ 为与温度无关的常数,所以适用于温度区间不太大的基元反应或大部分非基元反应;对爆炸反应和光化反应不适用。在基元反应中,$E_a$ 的物理意义可以认为是活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差值;在复杂反应中,$E_a$ 仅是各个基元反应活化能的代数和,无明确的物理意义。

**4-** $t_{1/n} = \dfrac{1}{k_1}\ln\dfrac{1}{1-\dfrac{1}{n}} = \dfrac{1}{k_1}\ln\dfrac{n}{n-1}$。

**5-** 一级反应为 1∶2;二级反应为 1∶3;三级反应为 1∶5。

**6-** 适当提高反应温度。

**7-** $E_a \geqslant 100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;无法确定。

**8-** (1) $r = k_1[A_2]$;

(2) $r = k_3\left(\dfrac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}\left(\dfrac{k_2}{k_{-2}}\right)^{1/2}[A_2]^{1/2}[B_2]^{1/2}$;

(3) $r = k_1[A_2][B_2]$。

**例题**

**例 1** 用积分法求反应级数。

已知乙胺加热分解成氨和乙烯,化学计量方程为

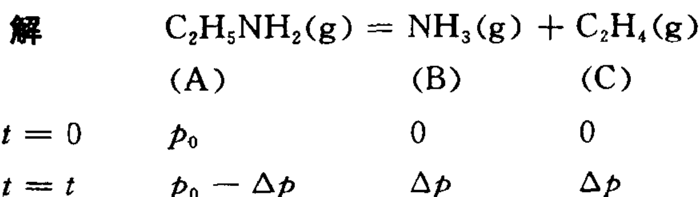


在 773K 及恒容条件下,在不同时刻测得的总压力的变化值 $\Delta p$ 列于表 10-2 中,$\Delta p$ 指在 $t$ 时刻体系压力的增加值。反应开始时只含

有乙胺，压力 $p_0 = 7.33\text{kPa}$。求该反应的级数和速率常数 $k$ 值。

**表 10-2**

| $t$/min | $\Delta p$/(kPa) | $t$/min | $\Delta p$/(kPa) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.67 | 10 | 4.53 |
| 2 | 1.20 | 20 | 6.27 |
| 4 | 2.27 | 30 | 6.93 |
| 8 | 3.87 | 40 | 7.18 |



**解** $\qquad C_2H_5NH_2(g) = NH_3(g) + C_2H_4(g)$

| | (A) | (B) | (C) |
|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $p_0$ | 0 | 0 |
| $t = t$ | $p_0 - \Delta p$ | $\Delta p$ | $\Delta p$ |

动力学方程式为

$$\frac{-\,\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = kp_A^n$$

$n$ 为反应级数，设 $n$ 分别为 1、2、3 代入后积分得

$$n = 1 \quad \ln\frac{p_0}{p_0 - \Delta p} = k_1 t \tag{1}$$

$$n = 2 \quad \frac{\Delta p}{p_0(p_0 - \Delta p)} = k_2 t \tag{2}$$

$$n = 3 \quad \left[\frac{1}{(p_0 - \Delta p)^2} - \frac{1}{{p_0}^2}\right] = 2k_3 t \tag{3}$$

分别用各组实验数据代入(1)、(2)、(3) 公式，计算各个 $k$ 值。结果表明只有 $k_1$ 基本为一常数，而 $k_2$、$k_3$ 均不是常数，所以该反应为一级反应，$\overline{k_1} = 9.38 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$。

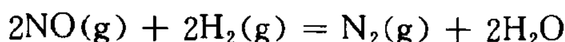
本题也可用 $\ln\frac{1}{p_0 - \Delta p}$、$\frac{1}{p_0 - \Delta p}$ 和 $\frac{1}{(p_0 - \Delta p)^2}$ 对 $t$ 作图，若得一直线说明对应的 $n$ 值就是反应的级数，$k$ 值可从直线的斜率求得。

积分法又称尝试法，计算比较麻烦，若反应不是具有简单级数，用这种方法就很困难。

当然，该题并不是非用积分法不可，也可从已知的实验数据中看出具有明显的一级反应的特点，从而用该特点来确定它是一级反应。

**例 2** 用微分法求反应级数

已知一氧化氮和氢在发生反应时的化学计量方程为



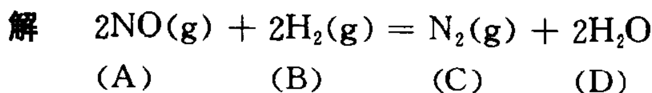
$$2NO(g) + 2H_2(g) = N_2(g) + 2H_2O$$

反应在恒容的条件下进行，测定两组实验数据。第一组保持 $H_2(g)$ 的初压力一定，改变 NO(g) 的初压力，然后测定以总压随时间的变化所表示的反应初速率；第二组保持 NO(g) 的压力不变，改变 $H_2(g)$ 的压力，同样记录反应的初速率。实验数据如表 10-3 所示，求反应分别对 NO(g) 和 $H_2(g)$ 的级数。初速率单位为 $kPa \cdot min^{-1}$。

**表 10-3**

| $p^0(H_2) = 53.33kPa$ | | | $p^0(NO) = 53.33kPa$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 实验 | $\frac{p^0(NO)}{kPa}$ | $-\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$ | 实验 | $\frac{p^0(H_2)}{kPa}$ | $-\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$ |
| 1 | 47.86 | 20.00 | 1 | 38.53 | 21.33 |
| 2 | 40.00 | 13.73 | 2 | 27.33 | 14.67 |
| 3 | 20.27 | 3.33 | 3 | 19.60 | 10.53 |

**解**



$$\begin{matrix} 2NO(g) & + & 2H_2(g) & = & N_2(g) & + & 2H_2O \\ (A) & & (B) & & (C) & & (D) \end{matrix}$$

用压力表示的动力学方程为

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 = k_p(p_A^0)^a(p_B^0)^b \qquad (1)$$

等式两边取对数

$$\ln\left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_0 = \ln k_p + a\ln p_\mathrm{A}^0 + b\ln p_\mathrm{B}^0$$

以 $\ln\left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_0$ 分别对 $\ln p_\mathrm{A}^0$、$\ln p_\mathrm{B}^0$ 作图，可得两条直线，从直线斜率可分别求得 $a \approx 2, b \approx 1$。

也可用实验数据代入(1)式，分别计算 $a$、$b$ 值。例如将第一组实验 1 和 2 的数据代入(1)式，

$$20.00\mathrm{kPa}\cdot\mathrm{min}^{-1} = k_p(47.86\mathrm{kPa})^a(53.33\mathrm{kPa})^b$$

$$13.73\mathrm{kPa}\cdot\mathrm{min}^{-1} = k_p(40.00\mathrm{kPa})^a(53.33\mathrm{kPa})^b$$

解得 $a \approx 2$，同理可求出另外两组数据的 $a$ 值再取平均值。同法可求得 $\bar{b} = 1$。

微分法求反应级数作图比较麻烦，引入误差也比较大，但对具有非简单级数的反应比较适用。

**例 3** 用半衰期法求反应级数和速率常数

在 780K 及 $p_0 = 101.325\mathrm{kPa}$ 时，某碳氢化物的气相热分解反应的半衰期为 2s。若 $p_0$ 降为 10.1325kPa 时，半衰期为 20s。求该反应的级数和速率常数。

**解** $$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\lg\left(\frac{p'_0}{p_0}\right)} = 1 + \frac{\lg\frac{2}{20}}{\lg\frac{10.1325}{101.325}} = 2$$

该反应为二级反应，应用二级反应的积分式求 $k_p$ 值。

$$k_p = \frac{1}{p_0 t_{1/2}} = \frac{1}{101.325\mathrm{kPa}\times 2\mathrm{s}}$$
$$= 4.93\times 10^{-3}(\mathrm{kPa}\cdot\mathrm{s})^{-1}$$

**例 4** 在 298K 时某有机羧酸在 $0.2\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中异构化为内酯的反应是 1-1 级对峙反应。当羧酸的起始浓度为 18.23(单位可任意选定)时，内酯的浓度随时间的变化如下：

| $t$/min | 0 | 21 | 36 | 50 | 65 | 80 | 100 | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 内酯浓度 | 0 | 2.41 | 3.73 | 4.96 | 6.10 | 7.08 | 8.11 | 13.28 |

试计算反应的平衡常数和正、逆反应的速率常数。

**解** 因为是 1-1 级对峙反应，动力学方程可写作

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x$$

达平衡时，$\frac{dx}{dt} = 0$

$$k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{13.28}{18.23 - 13.28}$$
$$= 2.68$$

从平衡条件得 $k_{-1} = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}$，代入动力学微分式得

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}x$$
$$= \frac{k_1 a}{x_e}(x_e - x)$$

定积分得

$$\ln\frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e}t$$

则 $$k_1 = \frac{x_e}{ta}\ln\frac{x_e}{x_e - x}$$

而 $$k_{-1} = k_1\frac{(a - x_e)}{x_e}$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t}\ln\frac{x_e}{x_e - x}$$

所以 $$\ln\frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

以实验值代入上式可得一系列 $(k_1 + k_{-1})$ 值，取平均值为 $k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$，解联立方程

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3}\text{min}^{-1} \\ k_1/k_{-1} = K = 2.68 \end{cases}$$

得 $k_1 = 6.90 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$

$k_{-1} = 2.58 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$

**例 5** 在一恒容均相反应体系中，某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比，试推断其反应级数。在不同起始压力和温度下，测得分解反应的半衰期为：

| $T$/K | 967 | 1030 |
|---|---|---|
| $p_0$/(kPa) | 39.20 | 48.00 |
| $t_{1/2}$/s | 1520 | 212 |

(1) 计算两种温度时的 $k$ 值，用$(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 表示。

(2) 求反应的实验活化能。

(3) 求 967K 时阿仑尼乌斯公式中的指前因子。

**解** (1) 已知半衰期与起始压力成反比，这是二级反应的特点，所以用二级反应的公式

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} = \frac{RT}{kp_0}$$

$$k(967\text{K}) = \frac{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 967\text{K}}{1520\text{s} \times 39200\text{Pa}}$$

$$= 0.135(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理

$$k(1030\text{K}) = 0.842(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}。$$

(2) $E_a = R\left(\dfrac{T_2T_1}{T_2 - T_1}\right) \ln \dfrac{k_2}{k_1}$

$$= 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\left(\frac{967\text{K} \times 1030\text{K}}{(1030 - 967)\text{K}}\right) \times$$

$$\ln \frac{0.842}{0.135}$$

$$= 240.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

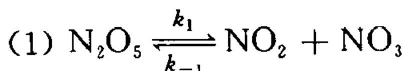
(3) $A = k\exp\left(\dfrac{E_a}{RT}\right)$

$$= 0.135(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times$$

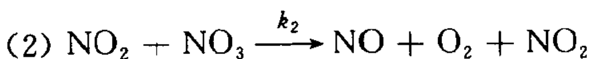
$$\exp\left(\frac{240600\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 967\text{K}}\right)$$

$$= 1.34\times 10^{12}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

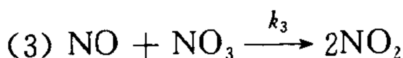
**例 6** $N_2O_5$ 分解反应的历程如下：



(1) $N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$



(2) $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2$



(3) $NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$

(甲) 当用 $O_2$ 的生成速率表示反应的速率时，试用稳态近似法证明

$$r_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2}[N_2O_5]。$$

(乙) 设反应(2) 为速决步，反应(1) 为快平衡，用平衡假设写出反应的速率表示式 $r_2$。

(丙) 在什么情况下，$r_1 = r_2$。

**解** (甲) $r_1 = \dfrac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3]$ (1)

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0 \quad (3)$$

以(3) 代入(2)

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(2k_2 + k_{-1})[NO_2]} \quad (4)$$

以(4) 代入(1) 得

$$r_1 = \frac{k_1k_2}{2k_2 + k_{-1}}[N_2O_5]$$

（乙）第二步为速决步，第一步是快平衡

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] \quad (5)$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]} \quad (6)$$

以(6)代入(5)得

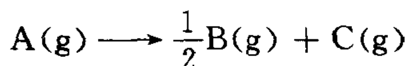
$$r_2 = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[N_2O_5]$$

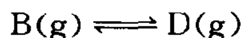
（丙）要使 $r_1 = r_2$，则必须有

$$\frac{k_1k_2}{2k_2 + k_{-1}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

当反应的第二步为慢步骤，$k_2$ 很小，第一步为快平衡，$k_{-1} \gg 2k_2$，这时 $2k_2$ 与 $k_{-1}$ 相比可忽略不计，这时两种处理方法可得相同结果。

**例 7** 298K，在恒容密闭容器中盛有 A(g)，其起始压力为 101.325kPa，在该温度下 A(g) 按下式分解，接着生成物之一 B(g) 又很快生成 D(g)，并建立平衡



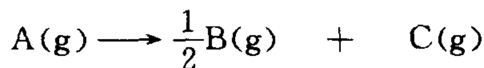


$$A(g) \longrightarrow \frac{1}{2}B(g) + C(g)$$

$$B(g) \rightleftharpoons D(g)$$

已知 A(g) 分解为一级反应，$k_1 = 0.1\text{min}^{-1}$，对峙反应的平衡常数 $K = 10$，求 10min 后在该密闭容器中 A、B、C、D 各物的分压。

**解** 首先写出在不同时刻各物量的关系



| | $A(g) \longrightarrow$ | $\frac{1}{2}B(g)$ | $+ \quad C(g)$ |
|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $p_A^0$ | 0 | 0 |
| $t = 10\text{min}$ | $p_A$ | $\frac{1}{2}(p_A^0 - p_A)$ | $(p_A^0 - p_A)$ |

因为是一级反应，所以可直接用一级反应的积分式

$$\ln(p_A^0/p_A) = k_1t = 0.1\text{min}^{-1} \times 10\text{min} = 1.0$$

$$p_A = p_A^0 \div 2.718 = 101.325\text{kPa} \div 2.718$$

$= 37.28\text{kPa}$

$p_C = p_A^0 - p_A = (101.325 - 37.28)\text{kPa}$

$= 64.05\text{kPa}$

因为 B(g) 很快与 D(g) 达成平衡，所以$\frac{1}{2}(p_A^0 - p_A) = p_B + p_D$。另外，已知 $p_D/p_B = K = 10$，所以，解联立方程

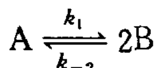
$$p_B + p_D = \frac{1}{2}(p_A^0 - p_A) = 32.02\text{kPa}$$

$$p_D/p_B = 10$$

解得 $p_B = 2.91\text{kPa}$

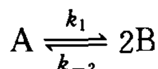
$p_D = 29.1\text{kPa}$

**例 8** 某个 1-2 级对峙反应



在 300K 时，平衡常数 $K_c = 100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，恒容反应热 $\Delta_r U_m = -25.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，在反应的温度区间内可视为常数。已知正反应 $k_1 = 10^9 \times \exp\left(-\frac{1000\text{K}}{T}\right)\text{s}^{-1}$。若反应从纯物 A 开始，在 A 转化率为 50% 时，物料总浓度为 $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，求在这样的组成时使反应速率达到最大的最佳温度为多少？

**解** 首先写出在不同时刻物料量之间的关系



| | A | 2B | |
|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $a$ | $0$ | |
| $t = t_{1/2}$ | $a - x$ | $2x$ | $n_{总} = a + x$ |

当 A 转化率为 50%，即 $t = t_{1/2}, x = \frac{1}{2}a$

$$n_{总} = a + x = 3x = 0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

所以 $x = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$[B] = 2x = 0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$[A] = 0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

对峙反应的净速率表示式为

$$r = k_1[\mathrm{A}] - k_{-2}[\mathrm{B}]^2 \tag{1}$$

求反应速率最大时的最佳温度即是求上述速率方程的极值，即 $\mathrm{d}r/\mathrm{d}T = 0$ 时的 $T$ 值，这就需要知道 $k_1$-$T$ 和 $k_{-2}$-$T$ 的关系式，前者为已知条件，而后者应从题中所给条件求出

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U_m}{RT} + A$$

将 $T = 300\mathrm{K}, K_c = 100\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}, \Delta_r U_m = -25.0\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ 代入上式，解得 $A = -5.418$，所以可得

$$\ln K_c = \frac{3007\mathrm{K}}{T} - 5.418$$

$$K_c = k_1/k_{-2}，即\ k_{-2} = k_1/K_c$$

$$\ln k_{-2} = \ln k_1 - \ln K_c \tag{2}$$

已知 $k_1 = 10^9 \times \exp\left(-\frac{1000\mathrm{K}}{T}\right)\mathrm{s}^{-1}$，所以

$$\ln k_1/\mathrm{s}^{-1} = 20.723 - \frac{1000\mathrm{K}}{T}$$

代入 $\ln k_{-2}$ 式可得

$$\ln\left(\frac{k_{-2}}{[k_{-2}]}\right) = 20.723 - \frac{1000\mathrm{K}}{T} - \frac{3007\mathrm{K}}{T} + 5.418$$

$$= -\frac{13007\mathrm{K}}{T} + 26.14$$

$$k_{-2} = 2.26 \times 10^{11} \times \exp\left(-\frac{13007\mathrm{K}}{T}\right)$$

$$(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

这时，代入(1)式可得

$$r = k_1[\mathrm{A}] - k_{-2}[\mathrm{B}]^2$$

$$= 10^9 \times \exp\left(-\frac{1000\mathrm{K}}{T}\right)\mathrm{s}^{-1} \times 0.1\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3} -$$

$$2.26 \times 10^{11} \times \exp\left(-\frac{13007\mathrm{K}}{T}\right)(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1} \times$$

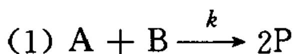
$(0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^2$

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}T}=10^8\times\exp\left(-\frac{1000\text{K}}{T}\right)\times\left[\frac{1000}{(T/\text{K})^2}\right]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}-$$
$$9.04\times10^9\times\exp\left(-\frac{13007\text{K}}{T}\right)\times$$
$$\left[\frac{13007}{(T/\text{K})^2}\right]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$
$$=0$$

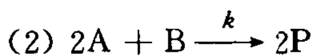
解得 $T=1699\text{K}$

## 三　习题解答

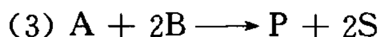
**1.** 请根据质量作用定律写出下列基元反应的反应速率表示式（试用各种物质分别表示）



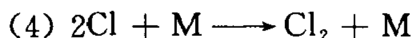
(1) $\mathrm{A+B\xrightarrow{k}2P}$



(2) $\mathrm{2A+B\xrightarrow{k}2P}$



(3) $\mathrm{A+2B\longrightarrow P+2S}$



(4) $\mathrm{2Cl+M\longrightarrow Cl_2+M}$

**解** (1) $r_1=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$
$=k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$

(2) $r_2=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$
$=k[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$

(3) $r_3=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}t}$
$=k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]^2$

(4) $r_4=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}]}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl_2}]}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t}$
$=k[\mathrm{Cl}]^2[\mathrm{M}]$

**2.** 某气相反应的速率表示式分别用浓度和压力表示时为：$r_c=k_c[\mathrm{A}]^n$ 和 $r_p=k_p p_\mathrm{A}^n$，试求 $k_c$ 与 $k_p$ 之间的关系，设气体为理想

气体。

**解** 设反应为 $aA(g) \longrightarrow B(g)$

$$r_c = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k_c[A]^n \quad (1)$$

$$r_p = -\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt} = k_p \cdot p_A^n \quad (2)$$

因为是理想气体，$[A] = \frac{p_A}{RT}, \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt}$，代入(1)式得

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a}\cdot\frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt} = k_c\left(\frac{p_A}{RT}\right)^n$$

$$-\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^n = k_c(RT)^{1-n}\cdot p_A^n$$

所以 $k_p = k_c(RT)^{1-n}$，或 $k_p/k_c = (RT)^{1-n}$。

**3.** 298K 时 $N_2O_5(g)$ 分解反应其半衰期 $t_{1/2}$ 为 5.7h，此值与 $N_2O_5$ 的起始浓度无关，试求：

(1) 该反应的速率常数。

(2) 作用完成 90% 时所需时间。

**解** 半衰期与起始浓度无关的反应为一级反应，所以

(1) $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5.7\text{h}} = 0.1216\text{h}^{-1}$

(2) $t = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y}$

$$= \frac{1}{0.1216\text{h}^{-1}}\ln\frac{1}{1-0.9} = 18.94\text{h}$$

**4.** 某人工放射性元素放出 $\alpha$ 粒子，半衰期为 15min，试问该试样有 80% 分解，需时若干？

**解** 放射性元素的蜕变是一级反应，所以

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{15\text{min}} = 0.0462\text{min}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y} = \frac{1}{0.0462\text{min}^{-1}}\ln\frac{1}{1-0.80}$$

$$= 34.8\text{min}$$

5. 对于$\frac{1}{2}$级反应 $R \xrightarrow{k} P$，试证明：

(1) $[R]_0^{1/2} - [R]^{1/2} = \frac{1}{2}kt$

(2) $t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2} - 1)[R]_0^{1/2}$

**解** (1) $r = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^{1/2}$

$$\int_{R_0}^{R} -\frac{d[R]}{[R]^{1/2}} = \int_0^t k dt$$

积分得 $2([R]_0^{1/2} - [R]^{1/2}) = kt$

所以 $[R]_0^{1/2} - [R]^{1/2} = \frac{1}{2}kt$

(2) 当 $t = t_{1/2}$ 时，$R = \frac{1}{2}R_0$，代入(1)式得

$$kt_{1/2} = 2\left([R]_0^{1/2} - \left[\frac{1}{2}R\right]_0^{1/2}\right) = 2[R]_0^{1/2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$$

$$= \sqrt{2}(\sqrt{2} - 1)[R]_0^{1/2}$$

所以 $t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2} - 1)[R]_0^{1/2}$。

6. 把一定量的 $PH_3(g)$ 迅速引入温度为 950K 的已抽空的容器中，待反应物达到该温度时开始记时(此时已有部分分解)，测得实验数据如下：

| $t$/s | 0 | 58 | 108 | ∞ |
|---|---|---|---|---|
| $p$/kPa | 35.00 | 36.34 | 36.68 | 36.85 |

已知反应 $4PH_3(g) \xrightarrow{k} P_4(g) + 6H_2(g)$ 为一级反应，求该反应的速率常数 $k$ 值(设在 $t = \infty$ 时反应基本完成)。

**解** 利用一级反应的公式

$$\ln\frac{c_0}{c} = k_1 t$$

$c_0$ 正比于 $p_\infty - p_0$，$c$ 正比于 $p_\infty - p_t$，所以

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t}$$

当 $t = 58\text{s}$ 时

$$k_1 = \frac{1}{58\text{s}}\ln\frac{36.85 - 35.00}{36.85 - 36.34} = 0.0222\text{s}^{-1}$$

当 $t = 108\text{s}$ 时

$$k_2 = \frac{1}{108\text{s}}\ln\frac{36.85 - 35.00}{36.85 - 36.68} = 0.0221\text{s}^{-1}$$

$$\bar{k} = 0.0222\text{s}^{-1}$$

7. 在 298K 时，用旋光仪测定蔗糖的转化速率，在不同时间所测得的旋光度($\alpha_t$) 如下，

| $\frac{t}{\min}$ | 0 | 10 | 20 | 40 | 80 | 180 | 300 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\alpha_t}{(°)}$ | 6.60 | 6.17 | 5.79 | 5.00 | 3.71 | 1.40 | −0.24 | −1.98 |

试求该反应的速率常数 $k$ 值。

**解**　蔗糖水解可按一级反应处理，以($\alpha_0 - \alpha_\infty$) 代表蔗糖的总量，以($\alpha_t - \alpha_\infty$) 代表在 $t$ 时刻的蔗糖的量，则

$$\ln\frac{a}{a-x} = \ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = kt$$

以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 $t$ 作图，得一直线，斜率为 $-k$，则 $k = 5.2 \times 10^{-3}\min^{-1}$。或用各组数据代入上述积分式，求出 $k$ 值，然后取平均值，得$\bar{k}$ 值与作图所得结果一致。

*8. 某天然矿含放射性元素铀(U)，其蜕变反应为



$$\text{U} \xrightarrow{k_\text{U}} \cdots \longrightarrow \text{Ra} \xrightarrow{k_\text{Ra}} \cdots \longrightarrow \text{Pb}$$

设已达稳态放射蜕变平衡，测得镭与铀的浓度比保持为$\frac{[\text{Ra}]}{[\text{U}]} = 3.47 \times 10^{-7}$，稳定产物铅与铀的浓度比为$\frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]} = 0.1792$，

已知镭的半衰期为 1580 年。

(1) 求铀的半衰期。

(2) 估计此矿的地质年龄。(计算时可作适当近似)

**解** 放射蜕变为一级反应，达稳态蜕变平衡时说明任何中间产物的浓度都不随时间而改变，故对中间产物 Ra 而言，在稳态时

$$\frac{d[Ra]}{dt} = k_U[U] - k_{Ra}[Ra] = 0$$

$$\frac{k_U}{k_{Ra}} = \frac{[Ra]}{[U]} = 3.47 \times 10^{-7}$$

(1) $k_{Ra} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(Ra)} = \frac{\ln 2}{1580a} = 4.386 \times 10^{-4} a^{-1}$

$$k_U = k_{Ra}\frac{[Ra]}{[U]}$$

$$= 4.386 \times 10^{-4} a^{-1} \times 3.47 \times 10^{-7}$$

$$= 1.522 \times 10^{-10} a^{-1}$$

$$t_{1/2}(U) = \frac{\ln 2}{k_U} = \frac{\ln 2}{1.522 \times 10^{-10} a^{-1}} = 4.55 \times 10^9 a$$

(2) 达稳态平衡时，U 的消耗量等于 Pb 的生成量，忽略其它中间物的量，则铀的初始浓度

$$[U_0] = [U] + [Pb]$$

$$\ln\frac{[U_0]}{[U]} = \ln\frac{([U] + [Pb])}{[U]}$$

$$= \ln\left(1 + \frac{[Pb]}{[U]}\right) = k_U t$$

$$\ln(1 + 0.1792) = (1.522 \times 10^{-10} a^{-1})t$$

$$t = 1.08 \times 10^9 a$$

**9.** 在 298K 时，测定乙酸乙酯皂化反应速率，反应开始时，溶液中碱和酯的浓度均为 $0.01 mol \cdot dm^{-3}$，每隔一定时间，用标准酸溶液滴定其中的碱含量，实验所得结果如下：

| $\frac{t}{\text{min}}$ | 3 | 5 | 7 | 10 | 15 | 21 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{[OH^-] \times 10^3}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$ | 7.40 | 6.34 | 5.50 | 4.64 | 3.63 | 2.88 | 2.54 |

(1) 证明该反应为二级反应，并求出速率常数 $k$ 值。

(2) 若碱和乙酸乙酯的起始浓度均为 0.002mol·dm$^{-3}$，试计算该反应完成 95% 时所需的时间及该反应的半衰期为若干？

**解** (1) 若该反应是二级反应，以 $\frac{1}{a-x}$ 对 $t$ 作图应为一直线，

| $\frac{t}{\text{min}}$ | 3 | 5 | 7 | 10 | 15 | 21 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{(a-x)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$ | 135.1 | 157.7 | 181.8 | 215.5 | 275.5 | 347.2 | 393.2 |

作图得一直线（图略），证明该反应为二级反应，斜率为 $k$。

$$k = \frac{(334.0 - 215.5)\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3}{(20 - 10)\text{min}}$$
$$= 11.85\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

(2) 已知 $\frac{y}{1-y} = kat$

$$t = \frac{1}{ka} \times \frac{y}{1-y}$$
$$= \frac{1}{(11.85 \times 0.002)\text{min}^{-1}} \times \frac{0.95}{(1-0.95)}$$
$$= 801.7\text{min}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{(11.85 \times 0.002)\text{min}^{-1}}$$
$$= 42.2\text{min}$$

**10.** 在某化学反应中随时检测物质 A 的含量，1 小时后，发现 A 已作用了 75%，试问 2 小时后 A 还剩余多少没有作用？若该反应对 A 来说是：

(1) 一级反应。

(2) 二级反应（设 A 与另一反应物 B 起始浓度相同）。

(3) 零级反应（求 A 作用完所需时间）。

**解** (1) 运用一级反应的公式先求出 $k_1$

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-y} = \frac{1}{1\text{h}}\ln\frac{1}{1-0.75} = \ln 4\text{h}^{-1}$$

当 $t = 2\text{h}$ 时

$$\ln 4 = \frac{1}{2}\ln\frac{1}{1-y}$$

$$1 - y = 6.25\%。$$

(2) 运用 $a = b$ 的二级反应公式

$$k_2 = \frac{1}{ta} \times \frac{y}{1-y} = \frac{1}{1\text{h} \times a} \times \frac{0.75}{1-0.75}$$

$$= \frac{3}{a}\text{h}^{-1}$$

当 $t = 2\text{h}$ 时

$$\frac{3}{a} = \frac{1}{2a} \times \frac{y}{1-y}$$

$$1 - y = 14.3\%$$

(3) 运用零级反应的公式

$$k_0 = \frac{1}{t} \times x = \frac{1}{t}ay = 0.75a\text{h}^{-1}$$

当 $t = 2\text{h}$ 时

$$0.75a = \frac{1}{2}ay \qquad y = 1.5$$

$1 - y = -0.5$，表示 A 早已作用完毕。

按零级反应计算，A 作用完所需的时间 $t$ 为

$$\frac{0.75}{1\text{h}} = \frac{1.0}{t} \qquad t = 1.33\text{h}。$$

**11.** 在 298K 时，NaOH 与 $CH_3COOCH_3$ 皂化作用的速率常数 $k_2$ 与 NaOH 与 $CH_3COOC_2H_5$ 皂化作用的速率常数 $k'_2$ 的关系为 $k_2 = 2.8k'_2$。试问在相同的实验条件下，当有 90% 的 $CH_3COOCH_3$ 被分解时，$CH_3COOC_2H_5$ 的分解百分数为若干？（设碱与酯的浓度均相等）

**解**　已知 $k_2 = \frac{1}{ta}\frac{y}{1-y}$

$$\frac{k_2}{k'_2} = 2.8 = \frac{\frac{1}{ta}\frac{y}{1-y}}{\frac{1}{ta}\frac{y'}{1-y'}} = \frac{\frac{0.9}{1-0.9}}{\frac{y'}{1-y'}}$$

解得 $y' = 0.76$，即 $y' = 76\%$。

**12.** 如反应物的起始浓度均为 $a$，反应的级数为 $n$（且 $n \neq 1$），证明其半衰期表示式为（式中 $k$ 为速率常数）：

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}k(n-1)}$$

**解**　$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt$$

积分得

$$\frac{-(a-x)^{1-n} + a^{1-n}}{1-n} = kt,$$

$$t = \frac{(a-x)^{1-n} - a^{1-n}}{k(n-1)}$$

当 $x = \frac{1}{2}a$ 时

$$t_{1/2} = \frac{\left(a - \frac{a}{2}\right)^{1-n} - a^{1-n}}{k(n-1)} = \frac{\left[\left(\frac{1}{2}\right)^{1-n} - 1\right]a^{1-n}}{k(n-1)}$$

$$= \frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}k(n-1)}$$

**13.** 对反应 $2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$ 进行了研究，

起始时 NO 与 $H_2$ 的物质的量相等。采用不同的起始压力相应地有不同的半衰期，实验数据为

| $p_0$/kPa | 50.9 | 45.40 | 38.40 | 33.46 | 26.93 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $t_{1/2}$/min | 81 | 102 | 140 | 180 | 224 |

求该反应级数为若干？

**解**　已知半衰期的表示式为

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}k(n-1)} = Aa^{1-n}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln A + (1-n)\ln a$$

以 $\ln t_{1/2}$-$\ln a$ 作图，得一直线，斜率为 $1-n$，求得 $n \approx 3$。或用下述公式

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)}$$

代入各组数据，求出 $n$ 值，然后取平均值得 $\bar{n} = 3$。

**14.** 反应 $A + B \xrightarrow{k} P$ 的动力学实验数据如下，

| $[A]_0/(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})$ | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $[B]_0/(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})$ | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
| $r_0/(\mathrm{mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}})$ | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.15 | 0.15 |

若该反应的速率方程为 $r = k[A]^\alpha[B]^\beta$，求 $\alpha$ 和 $\beta$ 的值。

**解**　从 1,2,3 三组数据，保持$[B]_0$ 的浓度不变，$[A]_0$ 浓度增长，反应初速率 $r_0$ 也随之以相应比例增长，所以反应对$[A]$是一级，$\alpha = 1$。从 1,4,5 三组数据，保持$[A]_0$ 浓度不变，$[B]_0$ 浓度成倍增长而反应速率不变，所以反应对$[B]_0$ 是零级，$\beta = 0$。

**15.** 碳的放射性同位素$^{14}C$ 在自然界树木中的分布基本保持为总

碳量的 $1.10\times10^{-13}\%$。某考古队在一山洞中发现一些古代木头燃烧的灰烬，经分析 $^{14}C$ 的含量为总碳量的 $9.87\times10^{-14}\%$，已知 $^{14}C$ 的半衰期为 5700 年，试计算这灰距今约有多少年？

**解** 放射性同位素的蜕变为一级反应。设燃烧时树木刚枯死，它含有约 $1.10\times10^{-13}$mol% 的 $^{14}C$。

$$k_1=\frac{\ln2}{t_{1/2}}=\frac{\ln2}{5700\text{a}}=1.216\times10^{-4}\text{a}^{-1}$$

$$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$$

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}$$

$$=\frac{1}{1.216\times10^{-4}\text{a}^{-1}}\ln\frac{1.10\times10^{-13}}{9.87\times10^{-14}}$$

$$=891\text{a}$$

**16.** 某抗菌素在人体血液中分解呈现简单级数的反应，如果给病人在上午 8 点注射一针抗菌素，然后在不同时刻 $t$ 测定抗菌素在血液中的浓度 $c$（以 $\text{mg}/100\text{cm}^3$ 表示），得到如下数据：

| $t$/h | 4 | 8 | 12 | 16 |
|---|---|---|---|---|
| $c/(\text{mg}/100\text{cm}^3)$ | 0.480 | 0.326 | 0.222 | 0.151 |

（1）确定反应级数。

（2）求反应的速率常数 $k$ 和半衰期 $t_{1/2}$。

（3）若抗菌素在血液中浓度不低于 $0.37\text{mg}/100\text{cm}^3$ 才为有效，问约何时该注射第二针？

**解** （1）以 $\ln c$ 对 $t$ 作图得一直线，说明该反应是一级反应。斜率为 $-0.09629\text{h}^{-1}$。

（2）直线的斜率即为 $-k$ 值，故 $k=0.09629\text{h}^{-1}$

$$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k}=\frac{\ln2}{0.09629\text{h}^{-1}}=7.198\text{h}$$

(3) 以第一组数据求出 $c_0$ 值

$$\ln\frac{c_0}{c}=kt$$

$$\ln\frac{c_0}{0.48}=0.09629\text{h}^{-1}\times 4\text{h}$$

$$c_0=0.705\text{mg}/100\text{cm}^3$$

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{c_0}{c}=\frac{1}{0.09629\text{h}^{-1}}\ln\frac{0.705}{0.37}$$

$$=6.7\text{h}$$

即相隔 6.7h 后该注射第二针。

**17.** 在抽空的刚性容器中，引入一定量纯 A 气体发生如下反应：$A(g)\longrightarrow B(g)+2C(g)$，设反应能进行完全，经恒温到 323K 时开始计时，测定体系总压随时间的变化关系如下：

| $t$/min | 0 | 30 | 50 | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|
| $p_{总}$ /kPa | 53.33 | 73.33 | 80.00 | 106.66 |

求该反应级数及速率常数。

**解** $A(g)\longrightarrow B(g)\quad+\quad 2C(g)$

| | A(g) | B(g) | 2C(g) | |
|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | $p_0$ | $p'$ | $2p'$ | $p_{总}(0)$ |
| $t=t$ | $p$ | $(p_0-p)+p'$ | $2(p_0-p)+2p'$ | $p_{总}(t)$ |
| $t=\infty$ | 0 | $p_0+p'$ | $2(p_0+p')$ | $p_{总}(\infty)$ |

$$p_{总}(0)=p_0+3p'=53.33\text{kPa} \tag{1}$$

$$p_{总}(t)=3(p_0+p')-2p \tag{2}$$

$$p_{总}(\infty)=3(p_0+p')=106.66\text{kPa} \tag{3}$$

从方程(1)(3)，解得

$$p'=8.89\text{kPa};p_0=26.66\text{kPa}$$

从方程(2) 式，当

$$p_{总}(t)=73.33\text{kPa 时},p=16.67\text{kPa}$$

$p_{总}(t) = 80.00\text{kPa}$ 时，$p = 13.33\text{kPa}$

代入二级反应的速率方程

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = k_p t$$

$$\frac{1}{16.67\text{kPa}} - \frac{1}{26.66\text{kPa}} = k_p \times 30\text{min}$$

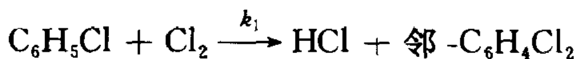
$$k_p = 7.5 \times 10^{-4}(\text{kPa})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{1}{13.33\text{kPa}} - \frac{1}{26.66\text{kPa}} = k_p \times 50\text{min}$$

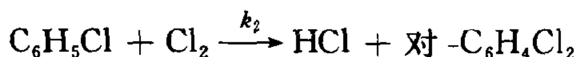
$$k_p = 7.5 \times 10^{-4}(\text{kPa})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$k_p$ 值为一常数，所以该反应为二级反应，$k_p$ 值为 $7.5 \times 10^{-4}(\text{kPa})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$。

**18.** 当有碘存在作为催化剂时，氯苯($C_6H_5Cl$)与氯在 $CS_2$ 溶液中有如下的平行反应：



$$C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_1} HCl + 邻\text{-}C_6H_4Cl_2$$



$$C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} HCl + 对\text{-}C_6H_4Cl_2$$

设在温度和碘的浓度一定时，$C_6H_5Cl$ 和 $Cl_2$ 在 $CS_2$ 溶液中的起始浓度均为 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$，30min 后有 15% 的 $C_6H_5Cl$ 转化为邻-$C_6H_4Cl_2$，有 25% 的 $C_6H_5Cl$ 转变为对-$C_6H_4Cl_2$，试计算 $k_1$ 和 $k_2$。

**解** 设邻-$C_6H_4Cl_2$ 和对-$C_6H_4Cl_2$ 在反应到 30min 时的浓度分别为 $x_1$ 和 $x_2$。

$$x_1 = 0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 15\% = 0.075\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x_2 = 0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 25\% = 0.125\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x = x_1 + x_2 = 0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

总反应速率为

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2} = \int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

$$\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}=(k_1+k_2)t$$

$$(k_1+k_2)=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)=\frac{1}{30\text{min}}\times\left(\frac{1}{0.5-0.2}-\frac{1}{0.5}\right)(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}$$

$$=0.0444(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$k_1/k_2=x_1/x_2=0.075/0.125=0.6$$

解得

$$k_1=1.67\times10^{-2}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$k_2=2.78\times10^{-2}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}。$$

**19.** 反应 $Co(NH_3)_5F^{2+}+H_2O\xlongequal{H^+}Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}+F^-$ 被酸催化。若反应速率公式为

$$r=k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^{\alpha}[H^+]^{\beta}$$

在一定温度及初始浓度条件下测得分数衰期如下：

| $T/\text{K}$ | 298 | 298 | 308 |
|---|---|---|---|
| $\frac{[Co(NH_3)_5F^{2+}]}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| $\frac{[H^+]}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| $t_{1/2}\times10^{-2}/\text{s}$ | 36 | 18 | 18 |
| $t_{1/4}\times10^{-2}/\text{s}$ | 72 | 36 | 36 |

请计算：

(1) 反应级数 $\alpha$ 和 $\beta$ 的值。

(2) 不同温度时的反应速率常数 $k$ 值。

(3) 反应实验活化能 $E_a$ 值。

**解** 因 $H^+$ 是催化剂，反应过程中浓度保持不变，可并入 $k$ 项，

所以速率方程为

$$r = k'[\mathrm{Co(NH_3)_5F^{2+}}]^{\alpha}$$

(1) 从第 1,2 组数据看,在 298K 时,浓度虽不同,但 $t_{1/2} : t_{1/4} = 1 : 2$,这是一级反应的特点,所以 $\alpha = 1$。

$$k' = k[\mathrm{H^+}]^{\beta}$$

$$k'_1 = k[0.01]^{\beta}; k'_2 = k[0.02]^{\beta}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{k[0.02]^{\beta}}{k[0.01]^{\beta}} = \left(\frac{2}{1}\right)^{\beta}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{3600\mathrm{s}}{1800\mathrm{s}} = \frac{2}{1}$$

两式相比得 $\beta = 1$。

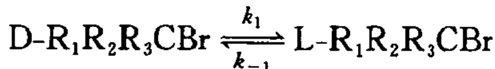
(2) $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k'}$, $k' = k[\mathrm{H^+}]$, $k = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[\mathrm{H^+}]}$

$$k(298\mathrm{K}) = \frac{\ln 2}{3600\mathrm{s} \times 0.01\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}} = 0.01925(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

$$k(308\mathrm{K}) = \frac{\ln 2}{1800\mathrm{s} \times 0.01\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}} = 0.0385(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

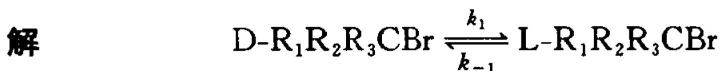
(3) $$E_a = R\ln\frac{k(308\mathrm{K})}{k(298\mathrm{K})} \times \frac{T_2T_1}{T_2 - T_1} = R\ln 2 \times \left(\frac{298 \times 308}{308 - 298}\right)\mathrm{K} = 52.89\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

**20.** 有正、逆反应均为一级的对峙反应:



$$\mathrm{D\text{-}R_1R_2R_3CBr} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{L\text{-}R_1R_2R_3CBr}$$

已知两个半衰期均为 10min,今从 $\mathrm{D\text{-}R_1R_2R_3CBr}$ 的物质的量为 1.00mol 开始,试计算 10min 之后,可得 $\mathrm{L\text{-}R_1R_2R_3CBr}$ 若干?

**解** 

$$\mathrm{D\text{-}R_1R_2R_3CBr} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{L\text{-}R_1R_2R_3CBr}$$

| | | |
|---|---|---|
| $t=0$ | 1.00 | 0 |
| $t=10\text{min}$ | $1.00-x$ | $x$ |

$$\frac{dx}{dt}=k_1(1.00-x)-k_{-1}x$$

因为正逆反应均为一级反应，且半衰期相同，所以 $k_1=k_{-1}=k$

$$k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{10\text{min}}=0.0693\text{min}^{-1}$$

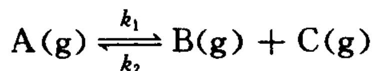
$$\frac{dx}{dt}=k(1.00-2x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{1.00-2x}=\int_0^t k dt$$

$$-\frac{1}{2}\ln\frac{1.00-2x}{1.00}=kt$$

以 $k=0.0693\text{min}^{-1}$，$t=10\text{min}$ 代入，解得 $x=0.375\text{mol}$，即可得 $\mathrm{L\text{-}R_1R_2R_3CBr}$ 0.375mol。

**21.** 某一气相反应



$$A(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g)+C(g)$$

已知在 298K 时，$k_1=0.21\text{s}^{-1}$，$k_2=5\times10^{-9}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，当温度升至 310K 时，$k_1$ 和 $k_2$ 值均增加 1 倍，试求

(1) 298K 时平衡常数 $K_p$。

(2) 正、逆反应的实验活化能。

(3) 反应的 $\Delta_r H_m$。

(4) 在 298K 时，A 的起始压力为 101.325kPa，若使总压力达到 151.99kPa 时，问需时若干？

**解** (1) $K_p=\dfrac{k_1}{k_2}=\dfrac{0.21\text{s}^{-1}}{5\times10^{-9}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$

$$=4.2\times10^7\text{Pa}$$

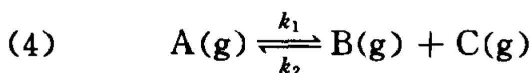
(2) $E_a(\text{正})=E_a(\text{逆})=R\ln\dfrac{k(T_2)}{k(T_1)}\times\dfrac{T_1T_2}{T_2-T_1}$

$$= 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times\ln 2\times\frac{298\text{K}\times 310\text{K}}{(310-298)\text{K}}$$

$$= 44.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_r H_m}{RT^2}$

因为$\dfrac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=0$,所以 $\Delta_r H_m = 0$。



(4) $\qquad \text{A(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{B(g)} + \text{C(g)}$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $t=0$ | $p^\ominus$ | 0 | 0 |
| $t=t$ | $p^\ominus - x$ | $x$ | $x$ |

$$p_{总} = p^\ominus + x = 151.99\text{kPa},\qquad x = 50.66\text{kPa}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(p^\ominus - x) - k_2x^2$$

$$\approx k_1(p^\ominus - x)\quad(\because k_2 \ll k_1)$$

$$\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{p^\ominus - x} = \int_0^t k_1\mathrm{d}t$$

$$\ln\frac{p^\ominus}{p^\ominus - x} = k_1 t$$

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{p^\ominus}{p^\ominus - x} = \frac{1}{0.21\text{s}^{-1}}\ln\frac{p^\ominus}{p^\ominus - 50.66\text{kPa}}$$

$$= 3.3\text{s}$$

**22.** 某一级反应在 340K 时完成 20% 需时 3.20min,而在 300K 时同样完成 20% 需时 12.6min,试计算该反应的实验活化能。

**解** 由于初始浓度和反应程度都相同,所以可直接运用公式

$$k_1t_1 = k_2t_2 \quad 即\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

根据阿仑尼乌斯经验式:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2T_1}\right)$$

$$E_a = R\left(\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\ln\frac{k_2}{k_1} = R\left(\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\ln\frac{t_1}{t_2}$$

$$= (8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{340\times300}{300-340}\right)\text{K}\times\ln\frac{3.20}{12.6}$$

$$= 29.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

**23.** 硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应，其速率常数可用下式表示：

$$\ln k = \frac{-7284.4}{T/\text{K}} + 27.383$$

时间以 min 为单位，浓度用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 表示。

(1) 计算反应的活化能 $E_a$。

(2) 在 283K 时，若硝基异丙烷与碱的浓度均为 $0.008\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，求反应的半衰期。

**解** (1) 已知 $k = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

对照已知公式 $\dfrac{E_a}{R} = 7284.4\text{K}$

$$E_a = 7284.4\text{K}\times8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 60.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $\ln k = \dfrac{-7284.4}{283} + 27.383 = 1.643$

$$k = 5.17(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

$$= \frac{1}{5.17(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\times0.008\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

$$= 24.18\text{min}$$

**24.** 某溶液中反应开始前含有 NaOH 和 $CH_3COOC_2H_5$ 的浓度均为 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，在 298K 时，10 分钟内有 39% 的乙酸乙酯分解，而在 308K 时，10 分钟内分解了 55%，试计算：

(1) 在 288K 时，在 10 分钟内，酯分解了多少？

(2) 在 293K 时，若有 50% 的酯分解，需时若干？

**解** 先利用二级反应的公式

$$\frac{y}{1-y} = kta$$

求出两个温度下的 $k$ 值，再用阿仑尼乌斯经验式算出反应的活化能，这样可以算出其它温度下的 $k$ 值。设 298K 时速率常数为 $k_1$，308K 时为 $k_2$。

$$k_1 = \frac{1}{ta}\frac{y}{1-y}$$

$$= \frac{1}{10\text{min} \times 0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{39\%}{1-39\%}$$

$$= 6.393(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

同理 $k_2 = 12.22(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$。

$$E_a = R\ln\frac{k_2}{k_1} \times \left(\frac{T_2T_1}{T_2 - T_1}\right)$$

$$= 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln\frac{12.22}{6.393} \times \left(\frac{308 \times 298}{308 - 298}\right)\text{K}$$

$$= 49.453\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) $$\ln\frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_3 - T_1}{T_3T_1}\right)$$

$$\ln\frac{k_3}{6.393} = \frac{49453\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{288 - 298}{288 \times 298}\right)\text{K}^{-1}$$

$$k_3 = 3.197(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{y'}{1-y'} = k_3ta = 3.197 \times 10 \times 0.01$$

$$y' = 24.2\%$$

若仅是粗略估计，则根据题意温度从 298K 时升到 308K，增加了 10K，$y$ 增加了(55 − 39)%，即增加了 16%。当温度从 298K 降到 288K，降低 10K，则 $y$ 相应下降 16% 左右，所以 288K 时 10 分钟内约分解(39 − 16)% = 23%，这和上面的计算值还是比较接近的。

(2) 设 293K 时的速率常数为 $k_4$。

$$\ln\frac{k_4}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_4-T_1}{T_4T_1}\right)$$

$$\ln\frac{k_4}{6.393}=\frac{49453\mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}\left(\frac{293-298}{293\times 298}\right)\mathrm{K^{-1}}$$

$$k_4=4.55(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{min^{-1}}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{ak_4}$$

$$=\frac{1}{(0.01\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})\times 4.55(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{min^{-1}}}$$

$$=22\mathrm{min}$$

**25.** 在673K时，设反应$NO_2(g)=NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$可以进行完全，产物对反应速率无影响，经实验证明该反应是二级反应

$$-\frac{\mathrm{d}[NO_2]}{\mathrm{d}t}=k[NO_2]^2$$

$k$与温度$T$之间的关系为

$$\ln k=\frac{-12886.7}{T/\mathrm{K}}+20.27(k\text{的单位为}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}})$$

(1) 求此反应的指前因子$A$及实验活化能$E_a$。

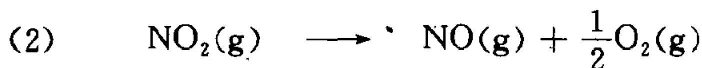
(2) 若在673K时，将$NO_2(g)$通入反应器，使其压力为26.66kPa，然后发生上述反应，试计算反应器中的压力达到32.0kPa时所需的时间。

**解** (1) $\ln k/[k]=\ln A/[A]-\frac{E_a}{RT}$，对照已知公式得：

$$\ln A/[A]=20.27$$

$$A=6.36\times 10^8(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}$$

$$E_a/R=12886.7\mathrm{K},\qquad E_a=107.1\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}。$$



(2) $NO_2(g) \longrightarrow NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$

| | $NO_2(g)$ | $NO(g)$ | $\frac{1}{2}O_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| $t=0$ | 26.66kPa | 0 | 0 |
| $t=t$ | 26.66kPa $-p$ | $p$ | $\frac{1}{2}p$ |

$$p_{总} = 26.66\text{kPa} + \frac{1}{2}p = 32.0\text{kPa}$$

$$p = 10.68\text{kPa}$$

$$\ln k_c = \frac{-12886.7}{673} + 20.27 = 1.122$$

$$k_c = 3.07(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_p = \frac{k_c}{RT}$$

$$t = \frac{1}{k_p} \cdot \frac{p}{p_0(p_0 - p)} = \frac{RT}{k_c} \cdot \frac{p}{p_0(p_0 - p)} =$$

$$\frac{(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 673\text{K} \times 10.68\text{kPa}}{(3.07\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \times 26.66\text{kPa}(26.66\text{kPa} - 10.68\text{kPa})}$$

$$= 45.7\text{s}$$

**26.** $N_2O(g)$的热分解反应为$2N_2O(g) \xrightarrow{k} 2N_2(g) + O_2(g)$，从实验测出不同温度时各个起始压力与半衰期值如下：

| 反应温度 $T$/K | 初始压力 $p_0$/kPa | 半衰期 $t_{1/2}$/s |
|---|---|---|
| 967 | 156.787 | 380 |
| 967 | 39.197 | 1520 |
| 1030 | 7.066 | 1440 |
| 1030 | 47.996 | 212 |

(1) 求反应级数和两种温度下的速率常数。

(2) 求活化能 $E_a$ 值。

(3) 若1030K时$N_2O(g)$的初始压力为54.00kPa，求压力达到64.00kPa时所需时间。

**解** (1) 用半衰期法确定反应级数

$T = 967\text{K}$ 时

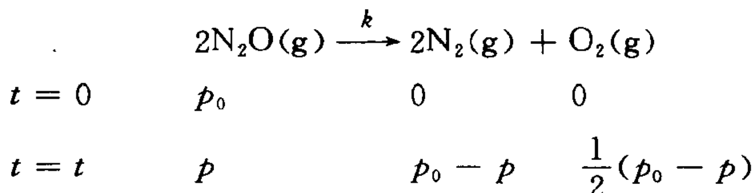
$$n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(a'/a)} = 1 + \frac{\lg(1520/380)}{\lg(156.787/39.197)}$$

$$= 2$$

$T = 1030\text{K}$ 时

$$n = 1 + \frac{\lg(212/1440)}{\lg(7.066/47.996)} = 2$$

所以反应是二级反应



$$2N_2O(g) \xrightarrow{k} 2N_2(g) + O_2(g)$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $t=0$ | $p_0$ | $0$ | $0$ |
| $t=t$ | $p$ | $p_0 - p$ | $\frac{1}{2}(p_0 - p)$ |

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = kp^2$$

积分 $$\int_{p_0}^{p} -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}p}{p^2} = \int_0^t k\mathrm{d}t$$

得 $$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = 2kt = k't$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kp_0} = \frac{1}{k'p_0}$$

$$k'(967\mathrm{K}) = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{1}{380\mathrm{s} \times 156787\mathrm{Pa}}$$

$$= 1.678 \times 10^{-8}\mathrm{Pa}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

用另一组数据代入可得相同结果。

$$k'(1030\mathrm{K}) = \frac{1}{1440\mathrm{s} \times 7066\mathrm{Pa}}$$

$$= 9.828 \times 10^{-8}\mathrm{Pa}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

用另一组数据代入可得相同的结果。

(2) $$E_a = R\ln\frac{k_2}{k_1} \times \frac{T_2T_1}{T_2 - T_1}$$

$$= R\ln\frac{9.828 \times 10^{-8}}{1.678 \times 10^{-8}} \times \frac{1030 \times 967}{1030 - 967}\mathrm{K}$$

$$= 232.34\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

(3) 在 $t$ 时刻，$p_{总} = p + (p_0 - p) + \frac{1}{2}(p_0 - p)$

$$64.0\mathrm{kPa} = \frac{3}{2}p_0 - \frac{1}{2}p$$

$$p = 3p_0 - 2 \times 64.0\mathrm{kPa}$$

$$= 3 \times 54.00\text{kPa} - 2 \times 64.0\text{kPa} = 34.0\text{kPa}$$

$$t = \frac{1}{k'}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right)$$

$$= \frac{1}{9.828 \times 10^{-8}\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \times \left(\frac{1}{34.0\text{kPa}} - \frac{1}{54.0\text{kPa}}\right)$$

$$= 110.8\text{s}$$

**27.** 有双分子反应 $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$，已知在 540 ～ 727K 之间发生定容反应，其速率常数 $k$ 的表示为 $k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 1.2 \times 10^{10}\exp(-132\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$，若在 600K 时，$CO(g)$ 和 $NO_2(g)$ 的初始压力分别为 667 和 933Pa，试计算：

(1) 该反应在 600K 时的 $k_p$ 值。

(2) 反应进行 10h 以后，NO 的分压为若干。

**解** (1) $k_p = k_c(RT)^{1-n} = \dfrac{k_c}{RT}$

$$k_p = 1.2 \times 10^{10}\exp\left(\frac{-132000}{8.314 \times 600}\right)(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) \div (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 600\text{K})$$

$$= 7.748 \times 10^{-9}\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 运用公式

$$\frac{1}{p_A^0 - p_B^0}\ln\frac{p_B^0(p_A^0 - p)}{p_A^0(p_B^0 - p)} = k_p t$$

$$\frac{1}{(667 - 933)\text{Pa}}\ln\frac{933(667 - p)}{667(933 - p)}$$

$$= 7.748 \times 10^{-9}\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 10\text{h} \times 3600\text{s} \cdot \text{h}^{-1}$$

解得 $p = 141.5\text{Pa}$

**28.** 已知对峙反应 $2NO(g) + O_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$ 在不同温度下的 $k$ 值为：

| $T$/K | $\frac{k_1}{\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{min}^{-1}}$ | $\frac{k_{-1}}{\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}}$ |
| --- | --- | --- |
| 600 | $6.63\times10^5$ | 8.39 |
| 645 | $6.52\times10^5$ | 40.7 |

试计算：

(1) 不同温度下反应的平衡常数值。

(2) 该反应的$\Delta_r U_m$(设该值与温度无关)和600K时的$\Delta_r H_m$。

**解** (1) $K_c(600\text{K})=\dfrac{k_1(600\text{K})}{k_{-1}(600\text{K})}$

$$=\frac{6.63\times10^5\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{min}^{-1}}{8.39\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}}$$

$$=7.902\times10^4\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

$$K_c(645\text{K})=\frac{6.52\times10^5\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{min}^{-1}}{40.7\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}}$$

$$=1.602\times10^4\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

(2) 运用下述公式

$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)}=\frac{\Delta_r U_m}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right)$$

$$\ln\frac{1.602\times10^4}{7.902\times10^4}=\frac{\Delta_r U_m}{R}\left[\frac{(645-600)\text{K}}{645\text{K}\times600\text{K}}\right]$$

解得 $\Delta_r U_m=-114.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m=\Delta_r U_m+\sum\nu_i RT$$

$$=-114.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+(-1)\times(600\text{K})R$$

$$=-119.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**29.** 设有一反应 $2A(g)+B(g)\longrightarrow G(g)+H(s)$ 在某恒温密闭容器中进行，开始时A和B的物质的量之比为2∶1，起始总压为3.0kPa，在400K时，60s后容器中的总压力为2.0kPa，设该反应的速率方程为

$$-\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}=k_p p_A^{1.5} p_B^{0.5}$$

实验活化能为 100kJ · mol$^{-1}$。

(1) 求 400K 时，150s 后容器中 B 的分压为若干？

(2) 在 500K 时，重复上述实验，求 50s 后 B 的分压为若干？

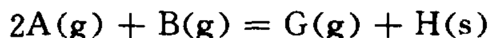
**解** (1) 因为温度、体积相同，所以

$$n_A : n_B = p_A^0 : p_B^0 = 2 : 1,$$

即 $p_A^0 = 2p_B^0$，$p_A = 2p_B$

$$-\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}=k_p p_A^{1.5} p_B^{0.5}=k_p(2p_B)^{1.5}p_B^{0.5}$$

$$=2^{1.5}k_p p_B^2 = k' p_B^2$$



$$2A(g) + B(g) = G(g) + H(s)$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | $2p_B^0$ | $p_B^0$ | $0$ | $0$ | $p_总^0 = 3p_B^0$ |
| $t=t$ | $2p_B$ | $p_B$ | $p_B^0 - p_B$ | $0$ | $p_总 = p_B^0 + 2p_B$ |

$$p_B^0 = \frac{1}{3}p_总^0 = \frac{1}{3}\times 3.0\text{kPa} = 1.0\text{kPa}$$

$$p_B = \frac{1}{2}(p_总 - p_B^0) = \frac{1}{2}(2.0-1.0)\text{kPa}$$

$$= 0.5\text{kPa}$$

对二级反应有

$$\frac{1}{p_B}-\frac{1}{p_B^0}=k't$$

当 $t = 60\text{s}$ 时，

$$\frac{1}{0.5\text{kPa}}-\frac{1}{1.0\text{kPa}}=k'\times 60\text{s},$$

$$k' = 0.0167(\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}$$

当 $t = 150\text{s}$ 时

$$\frac{1}{p_B}-\frac{1}{1.0\text{kPa}}=0.0167(\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}\times 150\text{s}$$

求得 $p_B = 0.285\text{kPa}$

(2) 设 500K 时的速率常数为 $k_2$。

$$\ln \frac{k_2}{k'} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{k_2}{0.0167(\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}} = \frac{100000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{400\text{K}} - \frac{1}{500\text{K}}\right)$$

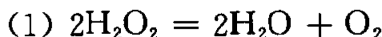
$$k_2 = 6.832(\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

$$\frac{1}{p_B} - \frac{1}{1.0\text{kPa}} = 6.832(\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} \times 50\text{s}$$

$$p_B = 2.92\text{Pa}$$

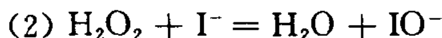
若把 $E_a$(等容) 换算成 $E_a$(等压),则 $p_B$ 约为 4.8Pa。

**30.** 过氧化氢单独存在时,依下式分解的速率很慢。

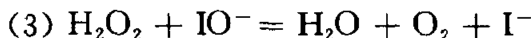


$$(1)\ 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

但当有适量的 $I^-$ 存在时,$I^-$ 可作为催化剂使反应迅即发生,其分解分为两步进行:



$$(2)\ H_2O_2 + I^- = H_2O + IO^-$$



$$(3)\ H_2O_2 + IO^- = H_2O + O_2 + I^-$$

试列式表示 $H_2O_2$ 在中性溶液中,当有 $I^-$ 存在时的分解速率,假定:

(甲) 反应依(2)、(3) 式进行,其中反应(3) 极为迅速。

(乙) 反应依(2)、(3) 式进行,但由(2) 式所产生的 $IO^-$ 在极短时间内,即可使反应(2)、(3) 以等速进行。

**解** (甲) 设(2) 式的反应速率常数为 $k_2$,(3) 式的为 $k_3$。

$$\frac{-\,d[H_2O_2]}{dt} = k_2[H_2O_2][I^-] + k_3[H_2O_2][IO^-]$$

由于(3) 式反应特别快,所以达稳态时

$$\frac{d[IO^-]}{dt} = k_2[H_2O_2][I^-] - k_3[H_2O_2][IO^-] = 0$$

$$k_2[H_2O_2][I^-] = k_3[H_2O_2][IO^-]$$

所以 $$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 2k_2[H_2O_2][I^-]$$

（乙）$r_2 = \frac{-\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} = k_2[H_2O_2][I^-]$

$$r_3 = \frac{-\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} = k_3[H_2O_2][IO^-]$$

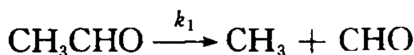
因为$r_2 = r_3$，所以$k_2[H_2O_2][I^-] = k_3[H_2O_2][IO^-]$　总的反应速率即$H_2O_2$的总消耗量为(2)、(3)两式消耗之和：

$$-\frac{\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} = r_2 + r_3$$

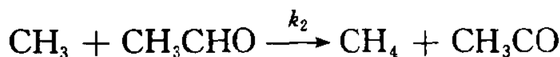
$$= k_2[H_2O_2][I^-] + k_3[H_2O_2][IO^-]$$

$$= 2k_2[H_2O_2][I^-]$$

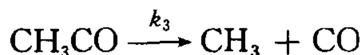
**31.** 乙醛的离解反应$CH_3CHO = CH_4 + CO$是由下面的几个步骤构成的



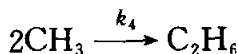
$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO$$



$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO$$



$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO$$



$$2CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

试用稳态近似法导出：

$$\frac{\mathrm{d}[CH_4]}{\mathrm{d}t} = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$$

**解**　$$\frac{\mathrm{d}[CH_4]}{\mathrm{d}t} = k_2[CH_3][CH_3CHO] \quad (1)$$

$$\frac{\mathrm{d}[CH_3]}{\mathrm{d}t} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] - 2k_4[CH_3]^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\mathrm{d}[CH_3CO]}{\mathrm{d}t} = k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] = 0 \quad (3)$$

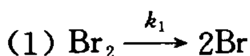
(2) + (3)　$k_1[CH_3CHO] = 2k_4[CH_3]^2$

$$[CH_3] = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2} \quad (4)$$

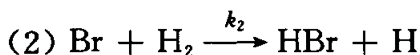
用(4)代入(1)式得

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}。$$

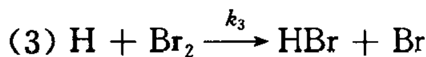
**32.** 气相反应 $H_2(g) + Br_2(g) = 2HBr(g)$ 的反应历程为



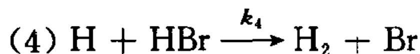
(1) $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$



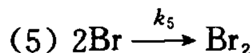
(2) $Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$



(3) $H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$



(4) $H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$



(5) $2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$

试证明反应的动力学方程式为

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}。$$

**证**
$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \tag{1}$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2 = 0 \tag{2}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 0 \tag{3}$$

(1) − (3) 得

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H][Br_2] \tag{4}$$

(2) + (3)

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0$$

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_5}[Br_2]\right)^{1/2} \tag{5}$$

以(5)代入(2)式移项得:

$$[\mathrm{H}] = \frac{k_2[\mathrm{H_2}]\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]} \tag{6}$$

以(6) 代入(4) 式得

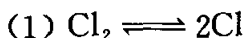
$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} = \frac{2k_3k_2[\mathrm{H_2}]\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{3/2}}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]} \tag{7}$$

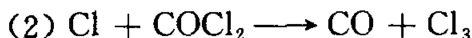
(7) 式分子、分母各除以 $k_3[\mathrm{Br_2}]$，并令：

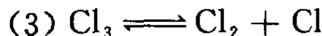
$$k = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}, k' = \frac{k_4}{k_3}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + k'\frac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}}$$

**33.** 光气热分解的总反应为 $\mathrm{COCl_2 = CO + Cl_2}$，该反应的历程为


(1) $\mathrm{Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl}$


(2) $\mathrm{Cl + COCl_2 \longrightarrow CO + Cl_3}$


(3) $\mathrm{Cl_3 \rightleftharpoons Cl_2 + Cl}$

其中反应(2) 为速决步，(1)、(3) 是快速对峙反应，试证明反应的速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{COCl_2}][\mathrm{Cl_2}]^{\frac{1}{2}}。$$

**解**　因为反应速率取决于最慢的一步，所以

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{Cl}][\mathrm{COCl_2}]$$

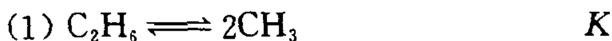
由(1) 式得 $K = \frac{[\mathrm{Cl}]^2}{[\mathrm{Cl_2}]}$　则 $[\mathrm{Cl}] = (K[\mathrm{Cl_2}])^{1/2}$

所以

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_2K^{1/2}[\mathrm{COCl_2}][\mathrm{Cl_2}]^{1/2}$$

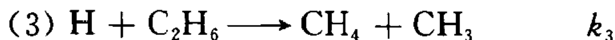
$$= k[\mathrm{COCl_2}][\mathrm{Cl_2}]^{1/2}$$

**34.** 有反应 $\mathrm{C_2H_6 + H_2 = 2CH_4}$，其反应历程可能是


(1) $\mathrm{C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3}$　　　　$K$



(2) $CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H \qquad k_2$



(3) $H + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + CH_3 \qquad k_3$

设反应(1) 为快速对峙反应，对 H 可作稳态近似处理，试证明

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_2K^{\frac{1}{2}}[C_2H_6]^{\frac{1}{2}}[H_2]。$$

**证**
$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2[CH_3][H_2] + k_3[H][C_2H_6] \tag{1}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[CH_3][H_2] - k_3[H][C_2H_6] = 0 \tag{2}$$

(2) + (1)

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_2[CH_3][H_2]$$

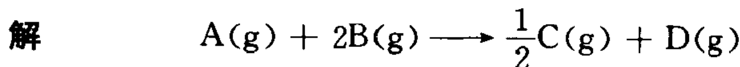
因为

$$K = \frac{[CH_3]^2}{[C_2H_6]} \qquad [CH_3] = K^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}$$

所以

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_2K^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}[H_2]。$$

***35.** 反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$ 在一密闭容器中进行，假设速率方程的形式为 $r = kp_A^a p_B^b$。实验发现(1) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0 = 26.664\text{kPa}$，$p_B^0 = 106.66\text{kPa}$ 时，反应中的 $\ln p_A$ 随时间变化率与 $p_A$ 无关。(2) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0 = 53.328\text{kPa}$，$p_B^0 = 106.66\text{kPa}$，反应 $r/p_A^2$ 为常数。并测得 500K 和 510K 时该常数分别为 $1.974 \times 10^{-3}$ 和 $3.948 \times 10^{-3}(\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$。试确定(甲) 速率方程中的 $a$、$b$ 和 500K 时的 $k$。(乙) 反应的活化能。



**解** $\qquad A(g) + 2B(g) \longrightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $p_A^0$ | $p_B^0$ | 0 | 0 |
| $t = t$ | $p_A$ | $p_B$ | $\frac{1}{2}p$ | $p$ |

$$p_A = p_A^0 - p, \quad p_B = p_B^0 - 2p$$

（甲）当 $p_A^0 = 26.664\text{kPa}, p_B^0 = 106.66\text{kPa}$ 时，

$$\frac{-\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = kp_A^a p_B^b \qquad \frac{-\mathrm{d}\ln p_A}{\mathrm{d}t} = kp_A^{a-1} p_B^b$$

若要$\dfrac{\mathrm{d}\ln p_A}{\mathrm{d}t}$与 $p_A$ 无关，则 $a = 1$

当 $p_A^0 = 53.328\text{kPa}, p_B^0 = 106.66\text{kPa}$ 时，$p_B^0 = 2p_A^0, p_B = 2p_A$

$$\frac{-\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = kp_A^a p_B^b = k2^b p_A^{1+b}$$

$$\frac{-\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}\bigg/ p_A^2 = k2^b p_A^{b-1}$$

若要$\dfrac{-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t}{p_A^2}$为常数，则 $b - 1 = 0$，所以 $b = 1$

在 500K 时，$\dfrac{-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t}{p_A^2} = 2k = 1.974 \times 10^{-3}(\text{kPa}\cdot\text{min})^{-1}$

所以 $k = 9.87 \times 10^{-4}(\text{kPa}\cdot\text{min})^{-1}$

同理 510K 时，$k = 1.974 \times 10^{-3}(\text{kPa}\cdot\text{min})^{-1}$。

（乙）$\ln\dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$

$$\ln\frac{1.974 \times 10^{-3}}{9.87 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{500\text{K}} - \frac{1}{510\text{K}}\right)$$

$E_a = 147\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

*__36.__ 反应 $2A + B \rightarrow M + N$ 服从速率方程$\dfrac{\mathrm{d}p_M}{\mathrm{d}t} = kp_A^2 p_B$，试验在恒温恒容下进行，有数据如表所示。

（1）求表中方框内空白处的半衰期值。

（2）计算 1093.2K 的 $k$ 值$(\text{kPa}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$。

（3）计算活化能。

| 编　号 | $p_A^0$/kPa | $p_B^0$/kPa | $t_{1/2}$/s | $T$/K |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 79.99 | 1.333 | 19.2 | 1093.2 |
| 2 | 79.99 | 2.666 | | 1093.2 |
| 3 | 1.333 | 79.99 | 835 | 1093.2 |
| 4 | 2.666 | 79.99 | | 1093.2 |
| 5 | 79.99 | 1.333 | 10 | 1113.2 |

**解**　(1) 实验1、2中，A是大大过量的，可将速率方程简化为一级反应

$$\frac{dp_M}{dt} = kp_A^2p_B \approx k_1p_B$$

因一级反应的$t_{1/2}$与$p_B^0$无关，所以实验2的$t_{1/2}$与实验1相同，为19.2s。

实验3、4中，B是大大过量的，速率方程可简化为二级反应

$$\frac{dp_M}{dt} = kp_A^2p_B \approx k_2p_A^2$$

二级反应的$t_{1/2}$为$\dfrac{1}{k_2a}$，

$$\frac{t_{1/2}(3)}{t_{1/2}(4)} = \frac{p_A^0(4)}{p_A^0(3)} \qquad \frac{835\text{s}}{t_{1/2}(4)} = \frac{2.666}{1.333}$$

$$t_{1/2}(4) = 417.5\text{s}$$

(2) $$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{19.2\text{s}} = 0.0361\text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_1}{p_A^2} = \frac{0.0361\text{s}^{-1}}{(79.99\text{kPa})^2}$$

$$= 5.642 \times 10^{-6}(\text{kPa})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 比较实验1、5，起始浓度相同，

$$\frac{k_5}{k_1} = \frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(5)} = \frac{19.2}{10} = 1.92$$

$$\ln\frac{k_5}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_5}\right)$$

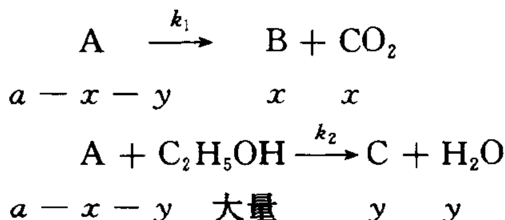
$$\ln 1.92 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{1093.2\text{K}} - \frac{1}{1113.2\text{K}}\right)$$

$$E_a = 330\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

*37. $d$-樟脑-3-羧酸(A)可分解为樟脑(B)和$CO_2$，当用无水乙醇作溶剂时可和溶剂反应生成樟脑羧酸乙酯(C)和$H_2O$，生成的$CO_2(g)$用碱液吸收计算其质量，A的浓度用碱滴定求算，在321.2K时实验数据列于下表。如忽略逆反应，求这两个反应的速率常数(反应体积为0.2dm³)。

| $\frac{t}{\text{min}}$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{[A]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$ | 0.100 | 0.0813 | 0.0663 | 0.0534 | 0.0437 | 0.0294 | 0.0200 |
| $\frac{m(CO_2)}{\text{g}}$ | 0 | 0.0841 | 0.1545 | 0.2095 | 0.2482 | 0.3045 | 0.3556 |

**解** 对反应物(A)是一个平行反应



$$A \xrightarrow{k_1} B + CO_2$$

$$a-x-y \qquad x \qquad x$$

$$A + C_2H_5OH \xrightarrow{k_2} C + H_2O$$

$$a-x-y \quad \text{大量} \qquad y \qquad y$$

由于$C_2H_5OH$为溶剂，大大过量，故第二个反应也可作一级反应处理

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A]$$

对于平行反应可列出如下两个方程解出$k_1$和$k_2$

$$\begin{cases} \ln\frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2)t \\ \frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y} \end{cases}$$

以10min的数据为例进行计算

$$\ln \frac{0.1}{0.0813} = (k_1 + k_2) \times 10\text{min}$$

$$k_1 + k_2 = 2.07 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$$

$$x = [CO_2] = \frac{0.0841\text{g}}{44.01\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{0.2\text{dm}^3}$$

$$= 9.55 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$y = [A]_0 - [A] - x$$

$$= (0.100 - 0.0813 - 9.55 \times 10^{-3})\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 9.15 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y} = \frac{9.55 \times 10^{-3}}{9.15 \times 10^{-3}} = 1.044$$

解得 $k_1 = 1.06 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$，$k_2 = 1.01 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$

同理，算得其它几组值列于下表

| $t$/min | 0 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $k_1 \times 10^2/\text{min}^{-1}$ | 1.06 | 1.07 | 1.07 | 1.04 | 1.00 | 1.02 |
| $k_2 \times 10^2/\text{min}^{-1}$ | 1.01 | 0.99 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.00 |

则 $\overline{k_1} = 1.04 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$

$\overline{k_2} = 1.01 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$。

***38.** 今在 473.2K 时研究反应 $A + 2B \rightarrow 2C + D$，其速率方程可写成 $r = k[A]^x[B]^y$。实验 1：当 A、B 的初始浓度分别为 0.01 和 0.02mol·dm$^{-3}$ 时，测得反应物 B 在不同时刻的浓度数据如下：

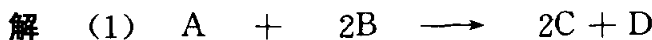
| $t$/h | 0 | 90 | 217 |
|---|---|---|---|
| [B]/(mol·dm$^{-3}$) | 0.020 | 0.010 | 0.0050 |

(1) 求该反应的总级数。

(2) 实验 2：当 A、B 的初始浓度均为 0.02mol·dm$^{-3}$ 时，测得

初始反应速率仅为实验(1)的 1.4 倍。求 A,B 的反应级数 $x,y$ 值。

(3) 求算 $k$ 值(浓度单位为 $mol \cdot dm^{-3}$,时间用秒表示)。



**解** (1) $A + 2B \longrightarrow 2C + D$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | 0.01 | 0.02 | 0 | 0 |
| $t=t$ | $0.01-z$ | $0.02-2z$ | $2z$ | $z$ |

$$r = k[A]^x[B]^y = k(0.01-z)^x(0.02-2z)^y = 2^y k(0.01-z)^{x+y}$$

当 $[B]_0 = 0.020 mol \cdot dm^{-3}$ 时,$t_{1/2} = 90h$;当 $[B]'_0 = 0.010 mol \cdot dm^{-3}$ 时,$t'_{1/2} = (217-90)h = 127h$,代入用半衰期法求级数的公式

$$x + y = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)} = 1 + \frac{\ln(90/127)}{\ln(0.01/0.02)} = 1.5$$

(2) $r_{0,1} = k[A]_{0,1}^x[B]_{0,1}^y = k(0.01)^x(0.02)^{1.5-x}$

$$r_{0,2} = k[A]_{0,2}^x[B]_{0,2}^y = k(0.02)^x(0.02)^{1.5-x}$$

$$\frac{r_{0,1}}{r_{0,2}} = \left(\frac{0.01}{0.02}\right)^x = \frac{1}{1.4}$$

解得 $x = 0.5, y = 1$

(3) $\frac{dz}{dt} = 2k(0.01-z)^{1.5}$

$$\int_0^z \frac{dz}{(0.01-z)^{1.5}} = \int_0^t 2k dt$$

$$2\left(\frac{1}{(0.01-z)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(0.01)^{\frac{1}{2}}}\right) = 2kt$$

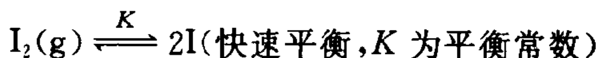
当 $t = 90h$ 时,$z = 0.005 mol \cdot dm^{-3}$,代入上式得

$$k = 0.04602 (mol \cdot dm^{-3})^{-\frac{1}{2}} \cdot h^{-1} = 1.28 \times 10^{-5} (mol \cdot dm^{-3})^{-\frac{1}{2}} \cdot s^{-1}$$

*39. 气相反应 $I_2 + H_2 \xrightarrow{k} 2HI$，已知反应是二级反应，在 673.2K 时其反应速率常数为 $9.869 \times 10^{-9}(kPa \cdot s)^{-1}$。现在一反应器中加入 50.663kPa 的氢气，反应器中已含有过量的固体碘，固体碘在 673.2K 的蒸气压为 121.59kPa（假定固体 $I_2$ 和它蒸气很快达成平衡），且没有逆向反应。

(1) 计算所加入的氢气反应掉一半所需要的时间。

(2) 证明下面机理是否正确



$I_2(g) \overset{K}{\rightleftharpoons} 2I$（快速平衡，$K$ 为平衡常数）



$H_2 + 2I \xrightarrow{k} 2HI$（慢步骤，$k$ 为速率常数）。

**解**　因反应器中有过量的 $I_2(s)$ 存在，所以 $I_2$ 的蒸气压保持不变，$kp_{I_2} = k'$。

(1) $r = kp_{I_2}p_{H_2}$

$= 9.869 \times 10^{-9}(kPa \cdot s)^{-1} \times 121.59kPa \times p_{H_2}$

$= 1.20 \times 10^{-6}s^{-1} \times p_{H_2}$

对 $H_2$ 为一级反应

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1.20 \times 10^{-6}s^{-1}} = 577623s$$

(2) 根据所写的机理 $K = \dfrac{p_I^2}{p_{I_2}}$

$$r = kp_{H_2}p_I^2 = kKp_{H_2}p_{I_2} = k'p_{H_2}p_{I_2}$$

所导出的速率方程是二级反应，所以机理是正确的。

*40. 在 298.2K 时下列反应可进行到底 $N_2O_5 + NO \longrightarrow 3NO_2$。在 $N_2O_5$ 的初压力为 133.32Pa、NO 为 13332Pa 时，用 $\lg p_{N_2O_5}$ 对时间 $t$ 作图得一直线，相应的半衰期为 2.0h，当 $N_2O_5$ 和 NO 初压各为 6666Pa 时，得到如下实验数据：

| $p_{总}$/Pa | 13332 | 15332 | 16665 | 19998 |
|---|---|---|---|---|
| $t$/h | 0 | 1 | 2 | ∞ |

(1) 若反应的速率方程可表示为 $r = kp_{N_2O_5}^x p_{NO}^y$，从上面给出的数据求 $x,y,k$ 值。

(2) 如果 $N_2O_5$ 和 NO 的初始压力分别为 13332 和 133.32Pa，求半衰期 $t_{1/2}$？

**解** (1) NO 的初压力是 $N_2O_5$ 的 100 倍，NO 大大过量，所以速率方程可以简化

$$r = kp_{N_2O_5}^x p_{NO}^y = k' p_{N_2O_5}^x$$

因为 $\lg p_{N_2O_5}$ 对 $t$ 作图为一直线，所以 $x = 1$。

$$k' = \ln 2/t_{1/2} = 0.35\text{h}^{-1}$$

当 $N_2O_5$ 和 NO 的初始压力相同，它们的消耗量也相同，所以速率方程可写为

$$r = kp_{N_2O_5}^x p_{NO}^y = k(p_{N_2O_5})^{x+y}$$

将实验数据代入计算式

$$\ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t} = kt$$

所得 $k$ 值基本一致，$\bar{k} = 0.35\text{h}^{-1}$，所以

$$x + y = 1，因为\ x = 1，所以\ y = 0$$

反应的速率方程为 $r = kp_{N_2O_5}$。

(2) 当$N_2O_5$ 的压力是 NO 的 100 倍，$N_2O_5$ 大大过量，则 $t_{1/2}$ 是对 NO 而言的。

$$-\frac{dp_{N_2O_5}}{dt} = -\frac{dp_{NO}}{dt} = k_1 p_{N_2O_5}$$

$$= 0.35\text{h}^{-1} \times 13332\text{Pa} = 4666\text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$$

即每小时消耗 $N_2O_5$ 或 NO 各 4666Pa，那消耗$\frac{1}{2}$(133.32Pa) 所需时间为

$$\frac{133.32\text{Pa}/2}{t_{1/2}} = \frac{4666\text{Pa}}{1\text{h}}$$

$$t_{1/2} = 0.0143\text{h}。$$

**41.** 反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ 正逆反应均为一级，已知：

$$\lg k_1/\mathrm{s}^{-1} = -\frac{2000}{T/\mathrm{K}} + 4.0$$

$$\lg K(\text{平衡常数}) = \frac{2000}{T/\mathrm{K}} - 4.0$$

反应开始 $c_{A,0} = 0.5\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，$c_{B,0} = 0.05\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$。计算：

(1) 逆反应活化能。

(2) 400K 时反应经 10 秒钟时 A 和 B 的浓度。

(3) 400K 时反应达平衡时 A 和 B 的浓度。

**解** (1) $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, $\lg K = \lg k_1 - \lg k_{-1}$

$$\lg k_{-1} = \lg k_1 - \lg K$$

$$= -\frac{2000}{T/\mathrm{K}} + 4.0 - \frac{2000}{T/\mathrm{K}} + 4.0$$

$$= -\frac{4000}{T/\mathrm{K}} + 8.0$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_{-1}}{\mathrm{d}T} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2} = 2.303\frac{\mathrm{d}\lg k_{-1}}{\mathrm{d}T}$$

$$= \frac{2.303 \times 4000}{(T/\mathrm{K})^2}$$

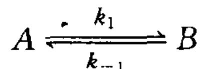
$$E_{a,-1} = (2.303 \times 4000 \times 8.314)\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= 76.59\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(2) 当 $T = 400\mathrm{K}$ 时，

$$\lg k_1/\mathrm{s}^{-1} = -\frac{2000}{400} + 4.0 = -1.0，k_1 = 0.1\mathrm{s}^{-1}$$

$$\lg K = \frac{2000}{400} - 4.0 = 1.0，K = 10，k_{-1} = 0.01\mathrm{s}^{-1}$$



| | | |
|---|---|---|
| $t = 0$ | 0.5 | 0.05 |
| $t = t$ | $0.5 - x$ | $0.05 + x$ |

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = [k_1(0.5 - x) - k_{-1}(0.05 + x)]\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

$$= [0.1(0.5 - x) - 0.01(0.05 + x)]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$= (0.0495 - 0.11x)\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{0.0495 - 0.11x} = \int_0^t dt$$

$$\ln\frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x} = 0.11t$$

当 $t = 10\text{s}$ 时，$x = 0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

所以剩余的$[A] = 0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$[B] = 0.35\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。

(3) 平衡时 $dx/dt = 0, k_1(0.5 - x_e) = k_{-1}(0.05 + x_e)$

$$0.1(0.5 - x_e) = 0.01(0.05 + x_e)$$

$$x_e = 0.45\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

这时$[A] = 0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$[B] = 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。

***42.** 已知组成蛋的卵白蛋白的热变作用为一级反应，其活化能约为 $85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，在与海平面相同高度处的沸水中"煮熟"一个蛋需要 10min。试求在海拔 2213m 高的山顶上的沸水中"煮熟"一个蛋需要多长时间。假设空气的体积组成为 $80\%N_2$ 和 $20\%O_2$、空气按高度分布服从分布公式 $p = p_0 e^{-Mgh/RT}$、气体从海平面到山顶都保持 293.2K。水的正常汽化热为 $2.278\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$。

**解** 先求 2213m 高处的压力 $p$

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT} = -\frac{28.8\times10^{-3}\times9.8\times2213}{8.314\times293.2}$$

$$= -0.2562$$

式中 $28.8\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为空气的平均摩尔质量。

由于压力不同所引起的沸点不同

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R}\left(\frac{1}{373.2\text{K}} - \frac{1}{T}\right)$$

$$-0.2562 = \frac{2278\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\times18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{373.2\text{K}} - \frac{1}{T}\right)$$

$$T = 366.1\text{K}$$

由于温度不同而引起的速率常数不同

$$\ln\frac{k}{k_0}=\frac{E_a}{R}\times\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$$

$$=\frac{85000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\left(\frac{1}{373.2}-\frac{1}{366.1}\right)$$

$$=-0.5313$$

$$\frac{k}{k_0}=0.5879$$

$$\frac{k}{k_0}=\frac{t_0}{t}=0.5879,$$

$$t=\frac{10\text{min}}{0.5879}=17\text{min}$$

## 四 自测题

### (一) 选择题

1. 某化学反应的方程式为 $2A \rightarrow P$,则在动力学研究中表明该反应为 ( )

   ($a$) 二级反应　　($b$) 基元反应

   ($c$) 双分子反应　　($d$) 以上都无法确定

2. 某一基元反应为 $mA \rightarrow P$,动力学方程为 $r = k[A]^m$,$[A]$ 的单位是 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,时间单位为 s,则 $k$ 的单位是 ( )

   ($a$) $\text{mol}^{(1-m)}\cdot\text{dm}^{3(m-1)}\cdot\text{s}^{-1}$

   ($b$) $\text{mol}^{-m}\cdot\text{dm}^{3m}\cdot\text{s}^{-1}$

   ($c$) $\text{mol}^{(m-1)}\cdot\text{dm}^{3(1-m)}\cdot\text{s}^{-1}$

   ($d$) $\text{mol}^{m}\cdot\text{dm}^{-3m}\cdot\text{s}^{-1}$

3. 某气相反应在400K 时的 $k_p = 10^{-3}(\text{kPa})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,若用 $k_c$ 表示应等于 ( )

   ($a$) $3326(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

   ($b$) $3.326(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

   ($c$) $3.01\times10^{-4}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

(*d*) $3.01\times10^{-7}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

**4.** 某反应,当反应物反应掉 5/9 所需时间是它反应掉$\frac{1}{3}$所需时间的 2 倍,则该反应是 (　　)

(*a*) $\frac{3}{2}$ 级反应　　(*b*) 二级反应

(*c*) 一级反应　　(*d*) 零级反应

**5.** 半衰期为 10 天的某放射性元素净重 8g,40 天后其净重为 (　　)

(*a*) 4g　　(*b*) 2g　　(*c*) 1g　　(*d*) 0.5g

**6.** 有两个都是一级反应的平行反应




下列哪个说法是错误的 (　　)

(*a*) $k_{总}=k_1+k_2$　　(*b*) $E_{总}=E_1+E_2$

(*c*) $k_1/k_2=[\mathrm{B}]/[\mathrm{C}]$　　(*d*) $t_{1/2}=\dfrac{\ln2}{k_1+k_2}$

**7.** 两个活化能不相同的反应,如 $E_1<E_2$,且都在相同的升温区间内升温,则 (　　)

(*a*) $\dfrac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}>\dfrac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}$　　(*b*) $\dfrac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}<\dfrac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}$

(*c*) $\dfrac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}$　　(*d*) 不能确定

**8.** 某复杂反应的表观速率常数 $k$ 与各基元反应速率常数之间的关系为 $k=k_2\left(\dfrac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}$,则表观活化能 $E_a$ 与各基元反应活化能之间的关系为 (　　)

(*a*) $E_a=E_2+\dfrac{1}{2}(E_1-2E_4)$

(*b*) $E_a=E_2+(E_1-E_4)^{1/2}$

(c) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$

(d) $E_a = E_2\left(\frac{E_1}{2E_4}\right)^{1/2}$

9. 某等容反应的热效应为 $Q_V = 50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，则反应的实验活化能 $E_a$ 值为 (　　)

(a) $E_a \geqslant 50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$　(b) $E_a < 50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(c) $E_a = -50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$　(d) 无法确定

10. 反应 A + B → C 的初始浓度和初速如下

| $[A]_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $[B]_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $r_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ |
|---|---|---|
| 1.0 | 1.0 | 0.15 |
| 2.0 | 1.0 | 0.30 |
| 3.0 | 1.0 | 0.45 |
| 1.0 | 2.0 | 0.15 |
| 1.0 | 3.0 | 0.15 |

则此反应的速率方程为 (　　)

(a) $r = k[B]$　(b) $r = k[A][B]$

(c) $r = k[A][B]^2$　(d) $r = k[A]$

11. 某二级反应，反应物消耗 1/3 需时间 10min，若再消耗 1/3 还需时间为 (　　)

(a) 10min　(b) 20min

(c) 30min　(d) 40min

12. 某具有简单级数的反应，$k = 0.1(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，反应物起始浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$，当反应速率降至起始速率 1/4 时，所需时间为 (　　)

(a) 0.1s　(b) 333s　(c) 30s　(d) 100s

（二）计算题

1. 在烧瓶中装有 $N_2O_5$ 的 $CCl_4$ 溶液，将烧瓶放入 313K 的恒温槽中，$N_2O_5$ 开始按一级反应分解成 $NO_2$、$N_2O_4$ 和 $O_2$，其中 $NO_2$

和 $N_2O_4$ 留在溶液中，而 $O_2$ 通过一根细管收集在量气管中，在 313K 和某一气压下，当收集到 $10.75cm^3$ 气体时开始计时，这时 $t = 0s$，当 $t = 2400s$ 时，测得气体总体积为 $29.65cm^3$，经很长时间（$t \approx \infty$）后，气体总体积为 $45.50cm^3$，试求：

（1）该反应的速率常数 $k$。

（2）从计时开始经 4800s 后应收集 $O_2$ 气的体积。

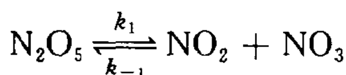
**2.** 已知硫氰酸铵 $\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ 硫脲之间的同分异构反应在 423K 时的平衡常数 $K = \dfrac{k_1}{k_{-1}} = 0.435$，硫氰酸铵的起始用量为 1mol，60min 以后测得含硫脲 0.153mol，请计算：

（1）硫氰酸铵转化成硫脲的反应速率常数 $k_1$。

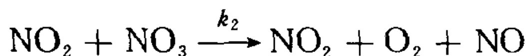
（2）有 0.25mol 硫氰酸铵转化为硫脲所需的时间。

**3.** 某药物的有效成分若分解掉 30% 即为失效。若在 276K 时，保存期为 2 年，如果将该药物在 298K 时放置 14 天，试通过计算说明此药物是否已失效。已知分解活化能 $E_a = 130kJ \cdot mol^{-1}$，并设药物分解百分数与浓度无关。

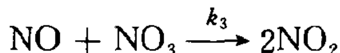
**4.** 已知 $N_2O_5$ 的分解反应机理为



$$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$$



$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + O_2 + NO$$



$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$$

（1）用稳态近似法证明它在表观上为一级反应。

（2）在 298K 时，$N_2O_5$ 分解的半衰期为 342min，求表观速率常数和分解完成 80% 所需的时间。

**5.** 物质 A 的热分解反应 $A(g) \longrightarrow B(g) + C(g)$ 在密闭容器中恒温下进行，测得其总压力变化如下

| $t$/min | 0 | 10 | 30 | ∞ |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| $p_{总} \times 10^{-5}$/Pa | 1.30 | 1.95 | 2.28 | 2.60 |

(1) 试确定反应级数。

(2) 计算速率常数 $k$。

(3) 计算反应经过 40min 时的转化率。

**自测题答案**

(一) 1-$d$；2-$a$；3-$b$；4-$c$；5-$d$；6-$b$；7-$a$；8-$c$；9-$a$；10-$d$；11-$c$；12-$d$

(二) 1-(1) $k = 3.27 \times 10^{-4} s^{-1}$

(2) $V(O_2) = 27.52 cm^3$

2-(1) $k_1 = 0.0051 min$

(2) $t = 148.8 min$

3-已失效。在 298K 时只能保存 11.1 天

4-(1) $[NO_3] = k_1[N_2O_5]/\{(2k_2 + k_{-1})[NO_2]\}$

$r - k_2[NO_2][NO_3] = k[N_2O_5]$

$k = k_1k_2/(2k_2 + k_{-1})$

(2) $k = 2.03 \times 10^{-3} min^{-1}$

$t = 793 min$

5-(1) 二级

(2) $k = 7.8 \times 10^{-7} Pa^{-1} \cdot min^{-1}$

(3) $y = 80\%$

# 第十一章　化学动力学基础(二)

## 一　基本公式和内容提要

双分子互碰频率：

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}[A][B] \tag{11-1}$$

$$Z_{AA}' = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}[A]^2 \tag{11-2}$$

碰撞参数：

$$b = d_{AB}\sin\theta \tag{11-3}$$

碰撞截面：

$$\sigma_c = \pi d_{AB}^2 \tag{11-4}$$

反应截面：

$$\sigma_r = \pi d_{AB}^2\left(1 - \frac{2\varepsilon_c}{\mu u_r^2}\right) \tag{11-5}$$

用简单碰撞理论计算双分子反应速率常数：

$$k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \tag{11-6}$$

$$k_{SCT}(T) = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \tag{11-7}$$

过渡态理论中用统计热力学方法计算速率常数：

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{f'_{\neq}}{\prod_B f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{11-8}$$

式中 $f'_{\neq}$ 为活化络合物的全配分函数，其振动自由度为 $3n-3$(平动自由度) $-3$(转动自由度，若为双原子分子或线性多原子

分子则减 2) − 1(用于络合物分解的振动自由度),即振动自由度比相应的普通分子少 1。

过渡态理论中用热力学方法计算速率常数:

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus}{RT}\right) \tag{11-9}$$

几个能量之间的关系:

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT \tag{11-10}$$

$$E_a = E_0 + mRT \tag{11-11}$$

$$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^\ominus + (1 - \sum_B \nu_B^{\neq})RT \tag{11-12}$$

式中 $\sum_B \nu_B^{\neq}$ 是反应物形成活化络合物时气态物质系数的代数和,对凝聚相反应,$\sum_B \nu_B^{\neq} = 0$。对气相反应也可表示为:

$$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^\ominus + nRT \tag{11-13}$$

式中 $n$ 为气相反应物的系数之和。

原盐效应:

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A\sqrt{I} \tag{11-14}$$

在反应速率理论的发展过程中,先后形成了碰撞理论、过渡态理论和单分子反应理论等动力学基本理论。每种理论都有自己的模型,再引入若干假设,然后导出计算宏观反应速率常数的公式。由于所设的模型和引入的假设,可能和实际的反应体系不符,所以计算的结果与实验所取得值有时出入较大,为此又引入一些校正因子。反应速率理论为我们描绘了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像,对阿仑尼乌斯经验式作了理论上的阐述,对一些简单的反应体系用理论计算的速率常数值与实验值符合得很好。但这些理论尚有自身的一些缺点,有待于进一步加以完善。

**碰撞理论**

以两个硬球碰撞为模型,借助于气体分子运动论,把气相中的

双分子反应看作是两个分子激烈碰撞的结果，从而导出了宏观反应速率常数的计算公式，故这里介绍的碰撞理论又称为硬球碰撞理论。在推导过程中，引入了碰撞参数、碰撞截面、反应截面和反应阈能等基本概念，碰撞参数 $b$ 用来描述两个硬球接近的程度；碰撞截面是指两个分子的质心落在这个平面内时都有可能发生碰撞；反应截面 $\sigma_r$ 是相对平动能 $\varepsilon_r$ 的函数，只有相对平动能在连心线上的分量超过某一临界值 $\varepsilon_c$ 的碰撞才是有效的，这临界值 $\varepsilon_c$ 称为阈能，有效的反应碰撞占总的碰撞数之分数为$\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_c}{k_B T}\right)$。碰撞理论对阿仑尼乌斯公式中的指前因子和指数项提出了较明确的物理意义，所计算的速率常数值对比较简单的反应与实验值也相符。但由于硬球模型过于简单，对比较复杂的反应，计算值与实验值差别甚大，有时其差别达 $10^{-9}$，为此不得不引入概率因子 $P$ 进行校正，而校正项 $P$ 的变化幅度很大而又无十分恰当的解释，阈能 $E_c$（对于 1mol 粒子而言）还要由实验活化能求得，所以硬球碰撞理论并不十分完善。

**过渡态理论**

又称活化络合物理论或绝对反应速率理论，由 Eyring 等人在 1935 年逐步创立。他们的模型是势能面，根据反应物分子和生成物分子的核间距不同，则势能值也不同，这许许多多势能点在空中构成了高低不平的曲面，称为势能面。反应物分子随着距离的不断接近，势能不断升高，然后形成活化络合物，处在势能面的马鞍点上。马鞍点的势能与稳定的反应物或生成物相比是最高点，与离解成原子之间的势能相比又是最低点。活化络合物与反应物达成化学平衡，平衡常数为 $K_c^{\neq}$，又假设活化络合物的分解速率基本上可代表整个反应的速率，所以只要用统计热力学或热力学的方法求出 $K_c^{\neq}$，从而可求出活化络合物分解成产物的速率常数，这也就是整个反应的速率常数。这个计算只要知道分子的一些基本物性如

质量、核间距、振动频率等等就可进行，所以该理论又称为绝对反应速率理论。但是对于比较复杂的反应体系，量子力学对多质点体系的能量计算尚有困难，活化络合物的几何构型也不易确定，另外，活化络合物与反应物达成平衡等假设有的还不甚合理，所以还需进一步寻找各种因素与反应速率之间的定量关系，使理论更趋完善。

单分子反应理论接受了碰撞理论和过渡态理论的某些观点，对单分子反应中所出现的不同反应级数等作了比较合理的解释。

光化反应动力学与热反应不同，具有一些自身的特点。例如初级反应的速率一般只与入射光的强度有关而与反应物的浓度无关；光化反应的速率受温度的影响较小，有时温度升高反应速率反而下降；光化反应能进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应等等。

催化剂之所以能改变反应速率主要是改变了反应历程，改变了反应的表观活化能。催化剂既催化正反应，同时也催化逆反应，所以催化剂只能缩短到达平衡的时间，而不能改变平衡的组成。催化动力学通常研究的是酶催化反应、均相酸碱催化、络合催化和自催化反应等。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 阈能的物理意义是什么？它与阿仑尼乌斯经验活化能在数值上的关系如何？
2. 为什么在简单碰撞理论中要引入概率因子 $P$？定性地比较下述三个反应概率因子 $P$ 的大小：

   (1) $Br + Br \rightarrow Br_2$。

   (2) $CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$。

   (3) $C_2H_5OH + CH_3COOH = C_2H_5OOCCH_3 + H_2O$。
3. 有一气相反应 $A(g) + B(g) = C(g) + D(g)$，试求 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 与

经验活化能 $E_a$ 之间的关系？

4. 过渡态理论中势能垒值 $E_b$ 与零点能差值 $E_0$ 有何关系？

5. 过渡态理论和碰撞理论各有什么优点和不足之处？

6. 什么叫态-态反应？当前研究分子反应动态学的主要实验方法有哪几种？

7. 溶剂对反应速率的影响主要表现在哪些方面？什么叫笼效应？什么叫原盐效应？

8. 什么叫弛豫时间？不同级数的对峙反应其弛豫时间的计算公式有何不同？

9. 有一光化学反应的初级反应为 $A + h\nu \xrightarrow{k} P$，写出其速率表示式。若 A 的起始浓度增加 1 倍，问速率表示式有何变化？荧光和磷光有何不同？

10. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%，当加入某催化剂后，保持其它反应条件不变，反应速率增加了 20 倍，问平衡转化率将是多少？

**思考题选解**

1. 阈能 $\varepsilon_c$ 是指两个相撞分子的相对平动能在连心线上的分量必须超过的临界值，这时碰撞才是有效的。$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$。

2. 碰撞理论中以硬球为模型，忽略了分子的特性，使计算值与实验值有偏差，引入概率因子 $P$ 进行校正。$P_1 > P_2 > P_3$。

3. $E_a = \Delta_r^{\neq} H_m + 2RT$。

4. $E_0 = E_b + \left[\frac{1}{2}h\nu_0^{\neq} - \frac{1}{2}h\nu_0(\text{反应物})\right]L$。

9. $r = I_a$（$I_a$ 是单位时间单位体积内吸收光子的物质的量）。反应速率不变。

10. 仍是 25.3%。

**例题**

**例 1** 乙醛在 840K 时的热分解反应是一个二级反应，反应的实验活化能 $E_a$ 为 $186.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，设乙醛分子的碰撞直径为 0.50nm，试计算当乙醛浓度为 $1.45\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的反应速率。

**解** 该反应的阈能 $E_c$ 为

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$= (186.2 - \frac{1}{2}\times 8.314\times 840\times 10^{-3})\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 182.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k(T) = 2\pi d_A^2 L\sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= 2\times 3.14\times(0.50\times10^{-9}\text{m})^2\times 6.023\times 10^{23}\text{mol}^{-1}\times\sqrt{\frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 840\text{K}}{3.14\times 30\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}\times \exp\left(-\frac{182700}{8.314\times 840}\right)$$

$$= 1.12\times10^{-3}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$r = kc^2 = 1.12\times10^{-3}(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times(14.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})^2$$

$$= 0.235\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

**例 2** 基元反应 $Cl(g) + H_2(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$，已知 Cl 和 $H_2$ 的摩尔质量分别为 $M(Cl) = 0.0354\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$M(H_2) = 0.00202\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，其分子直径分别为 $d(Cl) = 0.20\text{nm}$，$d(H_2) = 0.15\text{nm}$。

(1) 请根据硬球碰撞理论计算在 350K 时的反应指前因子 $A$。

(2) 在250 ～ 450K 范围内，实验测得指前因子值为 $\lg[A/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})] = 10.08$，求概率因子 $P$ 的值。

**解** (1) 修正的碰撞理论计算 $k$ 值的公式写成与阿仑尼乌斯公式相应的形式为

$$k(T)=P\cdot A\cdot \exp(-E_a/RT)$$

式中 $$A=\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

$$d_{AB}=\frac{1}{2}(0.20+0.15)\times10^{-9}\text{m}=1.75\times10^{-10}\text{m}$$

$$\mu=\frac{M_A M_B}{M_A+M_B}=\left(\frac{0.0354\times0.00202}{0.0354+0.00202}\right)\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=1.911\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以 $$A=3.14\times(1.75\times10^{-10}\text{m})^2(6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1})\times\sqrt{\frac{8(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(350\text{K})\times2.718}{3.14\times1.911\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$
$$=1.880\times10^{8}\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$$
$$=1.880\times10^{11}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

实验值 $A(\exp)=1.202\times10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

因为 $P\times A=A(\exp)$

所以 $$P=A(\exp)/A=1.202\times10^{10}/1.880\times10^{11}$$
$$=0.064$$

**例 3** 已知单分子反应 $A(g)\rightarrow A^{\neq}(g)\rightarrow B(g)$，反应物基本振动频率 $\nu=1.0\times10^{11}\text{s}^{-1}$，$A^{\neq}(g)$ 与 $A(g)$ 的基态能量之差 $E_0=166.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求1000K时反应的速率常数 $k$ 值。设 $h\nu\ll k_BT$。

**解** 根据过渡态理论用统计的方法计算 $k$ 值的公式为(设 A 与 $A^{\neq}$ 均为含 $n$ 个原子的非线性分子)

$$k=\frac{k_BT}{h}\frac{f'_{\neq}}{\prod_B f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$=\frac{k_BT}{h}\frac{(f_t^3\cdot f_r^3\cdot f_v^{3n-7})_{\neq}}{(f_t^3\cdot f_r^3\cdot f_v^{3n-6})_A}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \times \frac{1}{f_v} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \times \left(1 - \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right) \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \times \frac{h\nu}{k_B T} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \nu \times \exp(-E_0/RT) = 2.06 \times 10^2 \text{s}^{-1}$$

**例 4** 在不同温度下测定 $N_2O_5(g)$ 分解的速率常数，得到如下数据：

| $T$/K | 273 | 298 | 318 | 338 |
|---|---|---|---|---|
| $k/\text{s}^{-1}$ | $7.83 \times 10^{-7}$ | $3.33 \times 10^{-5}$ | $5.0 \times 10^{-4}$ | $5.0 \times 10^{-3}$ |

利用这些实验数据，尽可能多地求出动力学中的有用的物理量。

**解** 利用阿仑尼乌斯经验式计算实验活化能 $E_a$ 和指前因子 $A$；从经验活化能可计算各种温度下的阈能 $E_c$ 和活化焓 $\Delta_r^{\neq} H_m$；从 $k$ 值和 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 值可求得 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值等。

用 $\ln(k/\text{s}^{-1})$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，得一直线，从截距求 $A$ 值，从斜率求 $E_a$ 值，因为

$$\ln k/\text{s}^{-1} = \ln A/\text{s}^{-1} - \frac{E_a}{RT}$$

求得 $A = 4.17 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$，$E_a = 103\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。也可代入下列公式求出若干个 $E_a$ 值，再取平均值，然后求 $A$ 值，再取平均值，两种方法所得结果是一致的。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

现以 $T = 273\text{K}$ 为例，从 $E_a$ 值求 $E_c$ 值和 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 值：

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$= (103 - \frac{1}{2} \times 8.314 \times 273 \times 10^{-3})\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 101.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - (1 - \sum \nu_B^{\neq})RT = E_a - RT$$

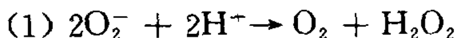
$$= (103 - 8.314 \times 273 \times 10^{-3})\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 100.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

从 $k$ 的单位知是一级反应，所以 $n = 1$，代入已知的数据求得 $\Delta_r^{\neq} S_m = 7.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。

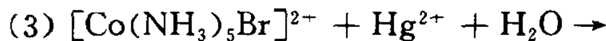
**例 5**　对下述几个反应，若增加溶液中的离子强度，则其反应速率常数有何变化？



(1) $2O_2^- + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$



(2) 蔗糖 + $H^+$ + $H_2O$ → 果糖 + 葡萄糖



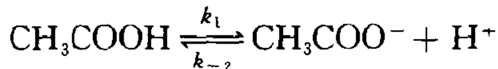
(3) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} + H_2O \rightarrow$



$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + (HgBr)^+$

**解**　从公式 $\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A\sqrt{I}$ 可知，速率常数 $k$ 值受 $I$ 值的影响是增加还是减小，决定于 $z_A z_B$ 之积：(1) 中，$z_A z_B < 0$，所以 $k$ 随 $I$ 的增加反而下降，比 $k_0$ 小；同理(2) 中 $z_A z_B = 0$，$k$ 值不受 $I$ 的影响；(3) 中 $z_A z_B > 0$，$k$ 值随 $I$ 的增加而变大。

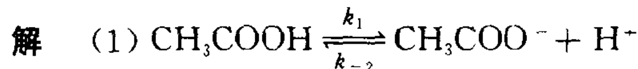
**例 6**　醋酸的电离反应为 1-2 级对峙反应，



$$CH_3COOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H^+$$

(1) 试推导该反应的弛豫时间($\tau$)与 $k_1$ 和 $k_{-2}$ 之间的关系式。

(2) 若醋酸浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$，$k_1 = 7.8 \times 10^5\text{s}^{-1}$，$k_{-2} = 4.5 \times 10^{10}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，试求弛豫时间。



**解**　(1) $CH_3COOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H^+$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $a$ | $0$ | $0$ |
| $t = t$ | $a - x$ | $x$ | $x$ |

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(a - x) - k_{-2}x^2$$

达平衡时$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 0, k_1(a - x_e) = k_{-2}x_e^2$

快速微扰平衡，反应偏离平衡 $\Delta x$

$$\Delta x = x - x_e,$$

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(a - x_e - \Delta x) \quad k_{-2}(x_e + \Delta x)^2$$

因 $\Delta x$ 较小，故 $\Delta x^2$ 可忽略，得

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta x)}{\mathrm{d}t} = -(k_1 + 2k_{-2}x_e)\Delta x$$

移项作定积分得

$$\ln\frac{\Delta x_0}{\Delta x} = (k_1 + 2k_{-2}x_e)t$$

定义弛豫时间为$\frac{\Delta x_0}{\Delta x} = e$ 所需时间，则

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e}$$

(2) $K = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{7.8 \times 10^5\mathrm{s}^{-1}}{4.5 \times 10^{10}(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}}$

$$= 1.73 \times 10^{-5}\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

$$K = \frac{x_e^2}{0.1\mathrm{mol \cdot dm^{-3}} - x_e}$$

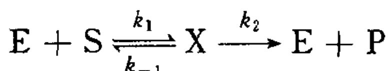
解得 $x_e = 1.31 \times 10^{-3}\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e}$$

$$= \frac{1}{7.8 \times 10^5\mathrm{s}^{-1} + (2 \times 4.5 \times 10^{10} \times 1.31 \times 10^{-3})\mathrm{s}^{-1}}$$

$$= 8.43 \times 10^{-9}\mathrm{s}$$

**例 7** 某均相酶催化反应的机理可表示为



$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{X} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

式中 E 为酶催化剂，S 为底物，已知$[\mathrm{S}]_0 \gg [\mathrm{E}]_0$

(1) 试导出用$[E]_0$和$[S]_0$表示的反应起始速率表达式

$$r=\frac{d[P]}{dt}。$$

(2) 令$r_m=k_2[E]_0$，米氏常数$K_m=\frac{k_2+k_{-1}}{k_1}$，根据下列实验数据求$r_m$和$K_m$的值。

| $[S]_0\times 10^3/(mol\cdot dm^{-3})$ | 10 | 2 | 1 | 0.5 | 0.33 |
|---|---|---|---|---|---|
| $r\times 10^6/(mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1})$ | 1.17 | 0.99 | 0.79 | 0.62 | 0.5 |

**解**　(1) $r=\frac{d[P]}{dt}=k_2[X]$

$$\frac{d[X]}{dt}=k_1[E][S]-k_{-1}[X]-k_2[X]=0$$

$[E]=[E]_0-[X]$，代入上式得

$$\frac{d[X]}{dt}=k_1([E]_0-[X])[S]-k_{-1}[X]-k_2[X]=0$$

$$[X]=\frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]}$$

$$r=\frac{d[P]}{dt}=\frac{k_1k_2[E]_0[S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]}$$

因为底物浓度很大，$[S]_0\gg[E]_0$，所以$[S]\approx[S]_0$

$$r=\frac{d[P]}{dt}=\frac{k_1k_2[E]_0[S]_0}{k_{-1}+k_2+k_1[S]_0}$$

(2) 将上式分子、分母同除以$k_1$

$$r=\frac{k_2[E_0][S]_0}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}+[S]_0}=\frac{r_m[S]_0}{K_m+[S]_0}$$

重排后

$$\frac{1}{r}=\frac{K_m}{r_m}\cdot\frac{1}{[S]_0}+\frac{1}{r_m}$$

根据实验数据，以$\frac{1}{r}$对$\frac{1}{[S]_0}$作图，得一直线，斜率$=\frac{K_m}{r_m}=40s$，截

距 $= \frac{1}{r_m} = 0.82 \times 10^6 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}$

解联立方程得

$$r_m = 1.22 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_m = 4.88 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## 三　习题解答

**1.** 将1.0g氧气和0.1g氢气于300K时在$1\text{dm}^3$的容器内混合，试计算每秒钟内单位体积内分子的碰撞数为若干？设$O_2$和$H_2$为硬球分子，其直径分别为0.339nm和0.247nm。

**解**

$$d_{AB} = \frac{d_{O_2} + d_{H_2}}{2} = \frac{(0.339 + 0.247) \times 10^{-9}\text{m}}{2}$$

$$= 2.93 \times 10^{-10}\text{m}$$

$$\mu = \frac{M_{O_2} M_{H_2}}{M_{O_2} + M_{H_2}} = \frac{32 \times 2.016}{32 + 2.016} \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.897 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{N_{O_2}}{V} = \frac{1\text{g}}{32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}}{1 \times 10^{-3} \text{m}^3}$$

$$= 1.881 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

$$\frac{N_{H_2}}{V} = \frac{0.1\text{g}}{2.016\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}}{1 \times 10^{-3} \text{m}^3}$$

$$= 2.986 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

$$= 3.14 \times (2.93 \times 10^{-10}\text{m})^2 (1.881 \times 10^{25} \text{m}^{-3}) \times (2.986 \times 10^{25} \text{m}^{-3}) \times$$

$$\sqrt{\frac{8 \times (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 300\text{K}}{3.14 \times (1.897 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})}}$$

$$= 2.77 \times 10^{35} \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

**2.** 某双原子分子分解反应的阈能为$83.68\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，试分别计

算 300K 及 500K 时，具有足够能量可能分解的分子占分子总数的分数为多少？

**解** $q = \exp\left(-\dfrac{E_c}{RT}\right)$

300K 时

$$q = \exp\left(-\frac{83680}{8.314 \times 300}\right) = 2.69 \times 10^{-15}$$

500K 时

$$q = \exp\left(-\frac{83680}{8.314 \times 500}\right) = 2.0 \times 10^{-9}$$

**3.** 某气相双分子反应，$2A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$，能发生反应的临界能为 $1 \times 10^5 J \cdot mol^{-1}$。已知 A 的相对分子质量为 60，分子的直径为 0.35nm，试计算在 300K 时，该分解作用的速率常数 $k$ 值。

**解** 
$$k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$
$$= 2 \times 3.14 \times (0.35 \times 10^{-9}m)^2 \times 6.023 \times 10^{23}mol^{-1} \times \sqrt{\frac{(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times 300K}{3.14 \times 60 \times 10^{-3}kg \cdot mol^{-1}}} \times \exp\left(\frac{-1 \times 10^5}{8.314 \times 300}\right)$$
$$= 2.063 \times 10^{-10}(mol \cdot m^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$$

**4.** 乙炔气体的热分解是二级反应，其能发生反应的临界能为 $190.4kJ \cdot mol^{-1}$，分子直径为 0.5nm，试计算：

(1) 800K，101.325kPa 时单位时间、单位体积内的碰撞数。

(2) 求上述反应条件下的速率常数。

(3) 求上述反应条件下的初始反应速率。

**解** (1) 
$$[A] = \frac{p}{RT} = \frac{101325Pa}{(8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times 800K}$$
$$= 15.23mol \cdot m^{-3}$$

$$
\begin{aligned}
Z_{AA} &= 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}[A]^2 \\
&= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\mathrm{m})^2 \times \\
&\quad (6.02 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1})^2 \times \\
&\quad \sqrt{\frac{(8.314\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot \mathrm{mol}^{-1}) \times 800\mathrm{K}}{3.14 \times (26 \times 10^{-3}\mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1})}} \times \\
&\quad (15.23\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3})^2 \\
&= 3.77 \times 10^{34}\mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(2)\ k(T) &= 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\
&= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\mathrm{m})^2 \times \\
&\quad 6.02 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1} \times \\
&\quad \sqrt{\frac{(8.314\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot \mathrm{mol}^{-1}) \times 800\mathrm{K}}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}\mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}}} \times \\
&\quad \exp\left(\frac{-190400}{8.314 \times 800}\right) \\
&= 9.96 \times 10^{-5}\mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(3)\ r = k[A]^2 &= (9.96 \times 10^{-5}\mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}) \times \\
&\quad (15.23\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3})^2 \\
&= 0.023\mathrm{mol} \cdot \mathrm{m}^{-3} \cdot \mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}
$$

**5.** 设 $N_2O_5(g)$ 的分解为一基元反应，在不同温度下测得的速率常数 $k$ 值如下表所示：

| $T$/K | 273 | 298 | 318 | 338 |
|---|---|---|---|---|
| $k/\mathrm{min}^{-1}$ | $4.7 \times 10^{-5}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ | $3.0 \times 10^{-2}$ | 0.30 |

试从这些数据求：阿仑尼乌斯经验式中的指前因子 $A$，实验活化能 $E_a$，在 273K 时过渡态理论中的 $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$。

**解** 根据阿仑尼乌斯公式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

代入各组实验数据求 $A$ 和 $E_a$ 的值然后取平均值，或以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，从截距 $\ln A$ 中求得 $A$ 值，从斜率 $-\frac{E_a}{R}$ 中求得 $E_a$ 值，可得相同的结果，即 $A = 4.17 \times 10^{13}\text{s}^{-1}, E_a = 103\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq} H_m &= E_a - (1 - \sum \nu_i^{\neq})RT = E_a - RT \\ &= 103\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 273\text{K} \\ &= 100700\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 100.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在 273K 时，$k = 4.7 \times 10^{-5}\text{min}^{-1} \times \frac{\text{min}}{60\text{s}}$

$$= 7.83 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

$$7.83 \times 10^{-7}\text{s}^{-1} = \frac{1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K}}{6.63 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}} \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \times \exp\left(\frac{-100700\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273\text{K}}\right)$$

解得

$$\Delta_r^{\neq} S_m = 7.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**6.** 松节油萜（液体）的消旋作用是一级反应，在 457.6K 和 510.1K 时的速率常数分别为 $2.2 \times 10^{-5}$ 和 $3.07 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$，试求反应的实验活化能 $E_a$，在平均温度时的活化焓和活化熵。

**解** $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$

$$\ln \frac{3.07 \times 10^{-3}}{2.2 \times 10^{-5}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{510.1 - 457.6}{510.1 \times 457.6\text{K}}\right)$$

$$E_a = 182.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_{平均} = \frac{(510.1 + 457.6)\text{K}}{2} = 483.9\text{K}$$

求出在 $T_{平均}$ 时的 $k(483.9\text{K})$

$$\ln \frac{k(483.9\text{K})}{k(510.1\text{K})} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k(483.9\text{K})}{3.07 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}} = \frac{182550\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{483.9 - 510.1}{483.9 \times 510.1\text{K}}\right)$$

解得 $k(483.9\text{K}) = 2.99 \times 10^{-4}\text{min}^{-1} \times \frac{\text{min}}{60\text{s}}$

$$= 4.98 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - (1 - \sum \nu_i^{\neq})RT = E_a - RT$$

$$= 182.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 8.314 \times 483.9 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 178.53\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

$$4.98 \times 10^{-6}\text{s}^{-1} = \frac{1.38 \times 10^{-23}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 483.9\text{K}}{6.63 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}} \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right) \times \exp\left(\frac{-178530\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 483.9\text{K}}\right)$$

$$\Delta_r^{\neq} S_m = 18.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 在 298K 时某化学反应，如加催化剂，可使其活化熵和活化焓比不加催化剂时分别下降 $10\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，试求不加催化剂与加了催化剂的两个速率常数的比值。

**解** 设加了催化剂的速率常数为 $k_2$，不加的为 $k_1$，根据公式

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

代入1、2两个数据并取对数，两式相比消去相同项得

$$\ln\frac{k_1}{k_2}=\frac{1}{R}(\Delta_r^{\neq}S_{m,1}-\Delta_r^{\neq}S_{m,2})-\frac{1}{RT}(\Delta_r^{\neq}H_{m,1}^{\ominus}-\Delta_r^{\neq}H_{m,2}^{\ominus})$$

$$=\frac{10}{8.314}-\frac{10000}{8.314\times 298}=-2.8334$$

$\frac{k_1}{k_2}=0.0588$ 或 $\frac{k_2}{k_1}=17.0$

**8.** 在298K时有两个级数相同的基元反应A和B，其活化焓相同，但速率常数 $k_A=10k_B$，求两个反应的活化熵相差多少？

**解** 已知 $k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)$

$$\ln\frac{k_A}{k_B}=\frac{\Delta_r^{\neq}S_{m,A}-\Delta_r^{\neq}S_{m,B}}{R}$$

$$\ln 10=\frac{\Delta S_m}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta S_m=19.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**9.** 有一单分子重排反应A→P，实验测得在393K时的速率常数为 $1.806\times10^{-4}\text{s}^{-1}$，413K时为 $9.14\times10^{-4}\text{s}^{-1}$。试计算该基元反应的阿仑尼乌斯活化能，393K时的活化熵和活化焓。

**解** $\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right)$

$$\ln\frac{9.14\times10^{-4}}{1.806\times10^{-4}}=\frac{E_a}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{413-393}{413\times393\text{K}}\right)$$

$$E_a=109.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}H_m=E_a-(1-\sum\nu_i^{\neq})RT$$

$$=109.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-8.314\times393\times10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=106.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k=\frac{k_BT}{h}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)$$

$$1.806\times10^{-4}\text{s}^{-1}=\frac{(1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1})\times393\text{K}}{6.63\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}\times$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)\times$$

$$\exp\left(\frac{-106100\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times 393\text{K}}\right)$$

$\Delta_r^{\neq} S_m = -48.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

**10.** 实验测得气相反应$C_2H_6(g) = 2CH_3(g)$的速率常数$k$的表示式为$k/\text{s}^{-1} = 2.0\times 10^{17}\exp\left(-\frac{363800\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right)$，试求1000K时的以下各值（设普适常数$\frac{k_B T}{h} = 2\times 10^{13}\text{s}^{-1}$）：

(1) 反应的半衰期。

(2) 分解反应的活化熵。

(3) 已知1000K时该反应的标准熵变$\Delta_r S_m^\ominus = 2S_m^\ominus(CH_3) - S_m^\ominus(C_2H_6) = 74.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，将此值与(2)的计算结果比较，定性讨论该反应活化络合物的性质。

**解**·(1) 在1000K时

$$k/\text{s}^{-1} = 2.0\times 10^{17}\times$$

$$\exp\left(-\frac{363800\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times 1000\text{K}}\right)$$

$$= 1.98\times 10^{-2}$$

从$k$的单位可判断是一级反应，所以

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1.98\times 10^{-2}\text{s}^{-1}} = 35.0\text{s}$$

(2) $A = \frac{k_B T}{h}e^n(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$

$n = 1$，所以

$$A = \frac{k_B T}{h}e\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

$$2.0\times 10^{17}\text{s}^{-1} = 2\times 10^{13}\text{s}^{-1}\times 2.718\times$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)$$

$\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = 68.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(3) $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} > 0$，说明活化络化物的构型比反应物复杂，$\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$ 的值略小于 $\Delta_r S_m^{\ominus}$，说明活化络合物的构型已和生成物 $CH_3$ 类似，其间仅用微弱的键联系着。

**11.** 某顺式偶氮烷烃在乙醇溶液中不稳定，通过计量其分解放出的 $N_2$ 气来计算其分解的速率常数 $k$ 值，一系列不同温度下测定的 $k$ 值如下所示：

| $T$/K | 248 | 252 | 256 | 260 | 264 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k \times 10^4/\text{s}^{-1}$ | 1.22 | 2.31 | 4.39 | 8.50 | 14.3 |

试计算该反应在 298K 时的实验活化能、活化焓、活化熵和活化吉布斯自由能。

**解** $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$，以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图为一直线，斜率为 $-\frac{E_a}{R}$，求得 $E_a = 83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。或用下述公式，代入实验值计算 $E_a$ 值，

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

分别为 82.93、86.10、91.41 和 74.22 kJ · mol$^{-1}$，求得 $\overline{E_a} = 83.66\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq} H_m &= E_a - RT \\ &= 83.66\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 298\text{K} \\ &= 81.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln \frac{k(298\text{K})}{1.22 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}} = \frac{83660\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{298 - 248}{298 \times 248\text{K}}\right)$$

$$k(298\text{K}) = 0.1104\text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

$$0.1104\text{s}^{-1} = \frac{1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\text{K}}{6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}\times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)\times \exp\left(\frac{-81180\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times 298\text{K}}\right)$$

$$\Delta_r^{\neq} S_m = 9.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

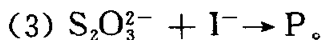
$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq} G_m &= \Delta_r^{\neq} H_m - T\Delta_r^{\neq} S_m \\ &= 81.18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298\text{K}\times(9.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= 78.44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

当然也可用公式 $k = \frac{k_B T}{h}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} G_m}{RT}\right)$ 先求 $\Delta_r^{\neq} G_m$ 值，再用三者的联系公式求 $\Delta_r^{\neq} S_m$，更为简便。

**12.** 对下述几个反应，若增加溶液中的离子强度，则其反应速率常数是增大、减小还是不变？

(1)  $NH_4^+ + CNO^- \rightarrow CO(NH_2)_2$。

(2) 酯的皂化作用。

(3)  $S_2O_3^{2-} + I^- \rightarrow P$。

**解** (1) $z_A \cdot z_B = -1$，根据公式

$$\lg\frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A\sqrt{I}$$

$z_A z_B < 0$，产生负的原盐效应，速率常数随溶液中离子强度的增加而下降。

(2) $z_A z_B = 0$，速率常数与离子强度基本无关。

(3) $z_A z_B = (-2)\times(-1) = 2$，产生正的原盐效应，速率常数随离子强度的增加而增加。

**13.** 在 298K 时，反应 $N_2O_4(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$ 的速率常数 $k_1 =$

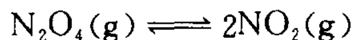
$4.80\times10^{4}s^{-1}$，已知 $NO_2$ 和 $N_2O_4$ 的生成吉布斯自由能分别为 $51.3kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $97.8kJ\cdot mol^{-1}$，试求(1) 298K 时，$N_2O_4$ 的始压为101.325kPa 时，$NO_2(g)$ 的平衡分压？(2) 该反应的弛豫时间？

**解** (1)
$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)=2\Delta_f G_m^{\ominus}(NO_2)-\Delta_f G_m^{\ominus}(N_2O_4)=(2\times51.3-97.8)kJ\cdot mol^{-1}=4.8kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left[\frac{-4800J\cdot mol^{-1}}{(8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\times298K}\right]=0.144$$

$$K^{\ominus}=\frac{(p_{NO_2}/p^{\ominus})^2}{p_{N_2O_4}/p^{\ominus}};K_p=\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}=0.144\times p^{\ominus}$$

$$k_{-2}=\frac{k_1}{K_p}=\frac{4.80\times10^4s^{-1}}{0.144\times101.325kPa}=3287.7(kPa)^{-1}\cdot s^{-1}$$



$$N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

| | $N_2O_4(g)$ | $2NO_2(g)$ |
|---|---|---|
| $t=0$ | $p^{\ominus}$ | 0 |
| $t=t_e$ | $p^{\ominus}-\frac{1}{2}p$ | $p$ |

$$K_p=\frac{p^2}{p^{\ominus}-\frac{1}{2}p}=0.144\times p^{\ominus}$$

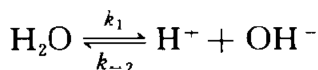
$p=34.96kPa$ 即 $p_{NO_2}=34.96kPa$

(2)
$$\tau=\frac{1}{k_1+4k_{-2}p_{NO_2}}$$

$$=\frac{1}{4.80\times10^4s^{-1}+4\times3287.7(kPa)^{-1}\cdot s^{-1}\times34.96kPa}$$

$$=1.97\times10^{-6}s$$

**14.** 用温度跳跃技术测量水的离解反应：



$$H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+ + OH^-$$

在 298K 时的弛豫时间 $\tau = 37 \times 10^{-6}$s，试求该反应正向和逆向反应的速率常数 $k_1$ 和 $k_{-2}$。

**解**　水离解经验平衡常数 $K$ 为

$$K = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$= \frac{10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{55.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-16}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据该反应的弛豫时间的计算公式

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + 2k_{-2}x_e = k_{-2}(K + 2x_e)$$

$$k_{-2} = \frac{1}{\tau(K + 2x_e)}$$

$$= \frac{1}{37 \times 10^{-6}\text{s}(1.8 \times 10^{-16}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} + 2 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

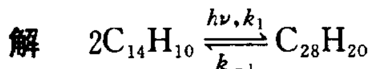
$$= 1.35 \times 10^{11}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s})^{-1}$$

$$k_1 = Kk_{-2}$$

$$= 1.8 \times 10^{-16}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1.35 \times 10^{11}\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 2.43 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$$

**15.** 在光的影响下，蒽聚合为二蒽。由于二蒽的热分解作用而达到光化平衡。光化反应的温度系数（即温度每增加 10K 反应速率所增加的倍数）是 1.1，热分解的温度系数是 2.8，当达到光化平衡时，温度每升高 10K，二蒽产量是原来的多少倍？

**解**　

$$2C_{14}H_{10} \underset{k_{-1}}{\overset{h\nu, k_1}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20}$$

$k_1$ 是光化反应的速率常数，$k_{-1}$ 是热分解速率常数，平衡常数 $K = k_1/k_{-1}$。当温度升高 10K 时，这几个常数分别用$k'_1$，$k'_{-1}$ 和 $K'$ 表示：

$$\frac{k'_1}{k_1} = \frac{1 + 1.1}{1} = 2.1$$

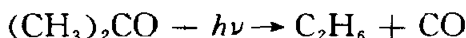
$$\frac{k'_{-1}}{k_{-1}}=\frac{1+2.8}{1}=3.8$$

$$K'=\frac{k'_1}{k'_{-1}}=\frac{2.1k_1}{3.8k_{-1}}=0.553K$$

设 $x$ 和 $x'$ 分别为二蒽的产量和升高 10K 以后的产量，则

$$\frac{x'}{x}=\frac{K'}{K}=0.553$$

**16.** 用波长为 313nm 的单色光照射气态丙酮，发生下列分解反应



$$(CH_3)_2CO - h\nu \rightarrow C_2H_6 + CO$$

若反应池的容量是 $0.059\text{dm}^3$，丙酮吸收入射光的分数为 0.915，在反应过程中，得到下列数据：

反应温度：840K　　　　照射时间 $t=7\text{h}$

起始压力：102.16kPa　　　入射能 $48.1\times10^{-4}\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$

终了压力：104.42kPa

计算此反应的量子效率。

**解**　量子效率 $\Phi=\dfrac{\text{某一时间内起反应的物质的量}}{\text{相同时间内吸收光子的物质的量}}$，丙酮分解成两个分子，物质的量增加 1 倍，所以起反应的丙酮的物质的量为：

$$n=n_{终}-n_{始}=\frac{p_{终}V}{RT}-\frac{p_{始}V}{RT}$$

$$=\frac{(104.42-102.16)\text{kPa}\times5.9\times10^{-5}\text{m}^3}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\times840\text{K}}$$

$$=1.91\times10^{-5}\text{mol}$$

1 摩尔光子的能量即 1"爱因斯坦"$u$ 为

$$u=\frac{Lhc}{\lambda}$$

$$=((6.023\times10^{23}\text{mol}^{-1})(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})\times2.998\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})\div(313\times10^{-9}\text{m})$$

$$=3.822\times10^{5}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

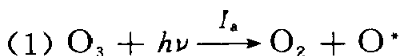
吸收光子的物质的量为

$$\frac{(48.1 \times 10^{-4}\text{J} \cdot \text{s}^{-1}) \times 7\text{h} \times 3600\text{s} \cdot \text{h}^{-1} \times 0.915}{3.822 \times 10^{5}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

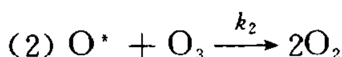
$$= 2.902 \times 10^{-4}\text{mol}$$

$$\Phi = \frac{1.91 \times 10^{-5}\text{mol}}{2.902 \times 10^{-4}\text{mol}} = 0.065$$

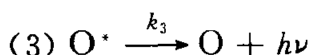
**17.** $O_3$ 的光化分解反应历程如下：



(1) $O_3 + h\nu \xrightarrow{I_a} O_2 + O^*$



(2) $O^* + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$



(3) $O^* \xrightarrow{k_3} O + h\nu$



(4) $O + O_2 + M \xrightarrow{k_4} O_3 + M$

设单位时间、单位体积中吸收光为 $I_a$。设 $\varphi$ 为过程(1) 的量子产率，$\Phi = \dfrac{d[O_2]}{dt}\Big/ I_a$ 为总反应的量子产率。

(1) 试证明 $\dfrac{1}{\Phi} = \dfrac{1}{3\varphi}\left(1 + \dfrac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$。

(2) 若以 250.7nm 的光照射时，$\dfrac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81\dfrac{1}{[O_3]}$，试求 $\varphi$ 及 $k_2/k_3$ 的值。

**解** (1) 用稳态法

$$\frac{d[O^*]}{dt} = \varphi I_a - k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*] = 0$$

$$[O^*] = \frac{\varphi I_a}{k_2[O_3] + k_3} \tag{1}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_4[O][O_2][M] \tag{2}$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_3[O^*] - k_4[O][O_2][M] = 0 \tag{3}$$

将(1)、(3) 式代入(2) 式得

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*]$$

$$= \varphi I_a + (2k_2[O_3] - k_3)\frac{\varphi I_a}{k_2[O_3] + k_3}$$

$$= \varphi I_a \frac{3k_2[O_3]}{k_2[O_3]+k_3}$$

$$\Phi = \frac{d[O_2]/dt}{I_a} = \varphi \frac{3k_2[O_3]}{k_2[O_3]+k_3}$$

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{3\varphi}\left(\frac{k_2[O_3]+k_3}{k_2[O_3]}\right) = \frac{1}{3\varphi}\left(1+\frac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$$

(2) 已知$\frac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81\frac{1}{[O_3]}$,对照(1)式所得结果,得

$$\begin{cases} \frac{1}{3\varphi} = 0.588 \\ \frac{1}{3\varphi}\frac{k_3}{k_2} = 0.81 \end{cases}$$

解得 $\varphi = 0.567$,$k_2/k_3 = 0.726$

**18.** 有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$,已知该反应的速率公式为

$$\frac{d[C]}{dt} = k[H^+][A][B]$$

当$[A]_0 = [B]_0 = 0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时,在 pH = 2 的条件下,在 298K 时的反应的半衰期为 1h,若其它条件均不变,在 288K 时 $t_{1/2}$ 为 2h,试计算:

(1) 在 298K 时反应的速率常数 $k$ 值。

(2) 在 298K 时反应的活化吉布斯自由能、活化焓、活化熵(设 $\frac{k_B T}{h} = 10^{13}\text{s}^{-1}$)。

**解** (1) $\frac{d[C]}{dt} = k[H^+][A][B] = k'[A][B]$

对于$[A]_0 = [B]_0$的二级反应,在 298K 时(1)及 288K 时(2)

$$k_1' = \frac{1}{t_{1/2}\times a} = \frac{1}{1\text{h}\times 0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

$$= 100(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k(298\text{K}) = \frac{k_1'}{[H^+]} = \frac{100(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}}{0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

$$= 1\times 10^4(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$k'_2 = \frac{1}{t_{1/2} \times a} = \frac{1}{2\text{h} \times 0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 50(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k(288\text{K}) = \frac{k'_2}{[\text{H}^+]} = \frac{50(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}}{0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 5 \times 10^3(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k(298\text{K}) = 1 \times 10^4(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \times \frac{1}{3600\text{s} \cdot \text{h}^{-1}}$$

$$= 2.778(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) $k(298\text{K}) = \dfrac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\dfrac{-\Delta_r^{\neq} G_m^\ominus}{RT}\right)$

$$2.778(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1 \times 10^{13}\text{s}^{-1} \times (c^\ominus)^{-2} \times \exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} G_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$\Delta_r^{\neq} G_m^\ominus = -RT\ln\frac{2.778}{1 \times 10^{13}} = 71.631\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln\frac{k(298\text{K})}{k(288\text{K})} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{298 - 288}{298 \times 288\text{K}}\right)$$

$$E_a = (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times$$

$$\left(\frac{298 \times 288\text{K}}{298 - 288}\right)\ln\frac{1 \times 10^4}{5 \times 10^3}$$

$$= 49.46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此题亦可不求 $k(288\text{K})$，而用公式

$\ln\dfrac{t_{1/2}(298\text{K})}{t_{1/2}(288\text{K})} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{298 - 288}{298 \times 288\text{K}}\right)$ 求 $E_a$ 值，则更简单。

$$\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus = E_a - RT = 46.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus = \frac{\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus - \Delta_r^{\neq} G_m^\ominus}{T} = -82.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**19.** 某有机化合物A，在酸的催化下发生水解反应，在323K，pH = 5 的溶液中进行时，其半衰期为69.3min，在pH = 4 的溶液中进行时，其半衰期为6.93min，且知在两个pH值的各自条件下，$t_{1/2}$ 均与A的初始浓度无关，设反应的速率方程为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^{\alpha}[H^+]^{\beta}$$

试计算：

(1) $\alpha$、$\beta$ 的值。

(2) 在 323K 时反应速率常数 $k$。

(3) 在 323K 时，在 pH = 3 的水溶液中，A 水解 80% 需多少时间？

**解** $$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^{\alpha}[H^+]^{\beta}=k'[A]^{\alpha}$$

(1) 因为 $t_{1/2}$ 与 A 的初始浓度无关，所以 $\alpha=1$，

$$n=1+\frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)}=1+\frac{\ln(69.3/6.93)}{\ln(10^{-4}/10^{-5})}=2$$

$$\beta=n-\alpha=2-1=1$$

(2) $$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k[H^+]}$$

$$k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}[H^+]}=\frac{\ln 2}{69.3\text{min}\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$
$$=1000(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min})^{-1}$$

(3) $$t=\frac{1}{k[H^+]}\ln\frac{1}{1-y}$$
$$=\frac{1}{(1000\times 10^{-3})\text{min}^{-1}}\ln\frac{1}{1-0.8}$$
$$=1.61\text{min}$$

**20.** 在某些生物体中，存在一种超氧化物歧化酶(E)，它可将有害的 $O_2^-$ 变为 $O_2$，反应如下：

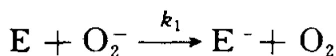


$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{E} O_2 + H_2O_2$$

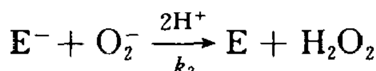
今用 pH = 9.1，酶的初始浓度$[E_0]=4\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，测得下列实验数据：

| $r/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$ | $[O_2^-]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ |
|---|---|
| $3.85\times 10^{-3}$ | $7.69\times 10^{-6}$ |
| $1.67\times 10^{-2}$ | $3.33\times 10^{-5}$ |
| 0.1 | $2.00\times 10^{-4}$ |

$r$ 为以产物 $O_2$ 表示的反应速率。设此反应的机理为



$$E + O_2^- \xrightarrow{k_1} E^- + O_2$$



$$E^- + O_2^- \xrightarrow[k_2]{2H^+} E + H_2O_2$$

式中 $E^-$ 为中间物，可看作自由基，已知 $k_2 = 2k_1$，计算 $k_1$ 和 $k_2$。

**解** $r = \dfrac{d[O_2]}{dt} = k_1[E][O_2^-]^n = k[O_2^-]^n$

$\ln r = \ln k + n\ln[O_2^-]$，以 $\ln r$ 对 $\ln[O_2^-]$ 作图或用代入法，都求得 $n = 1$，所以 $r = k[O_2^-]$，将三组数据代入，分别计算得 $k$ 值，求得 $k$ 的平均值为 $\bar{k} = 500\text{s}^{-1}$。

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[E][O_2^-] = k_1([E_0] - [E^-])[O_2^-]$$

$$\frac{d[E^-]}{dt} = k_1([E_0] - [E^-])[O_2^-] - k_2[E^-][O_2^-] = 0$$

因为 $k_2 = 2k_1$，代入上式得

$$k_1([E_0] - [E^-])[O_2^-] - 2k_1[E^-][O_2^-] = 0$$

$$[E^-] = \frac{k_1[E_0][O_2^-]}{3k_1[O_2^-]} = \frac{[E_0]}{3}$$

$$[E] = [E_0] - [E^-] = [E_0] - \frac{[E_0]}{3} = \frac{2}{3}[E_0]$$

$$r = \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[E][O_2^-] = \frac{2}{3}k_1[E_0][O_2^-]$$

$$k = k_1[E] = \frac{2}{3}k_1[E_0] = 500\text{s}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{\frac{3}{2}k}{[E_0]} = \frac{\frac{3}{2} \times 500\text{s}^{-1}}{4 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 1.875 \times 10^9(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 2k_1 = 3.75 \times 10^9(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**21.** 一股分子束通过一个长为 5cm 的室，其中含有 300K、6.67 ×

$10^{-3}$Pa 压力下的惰性气体，束强度减弱 20%。分子与惰性气体碰撞截面是多少？

**解** 根据下式

$$-\frac{\mathrm{d}I_A}{I_A}=\sigma(u_r)\frac{N_B}{V}\mathrm{d}x$$

$$\int_{I_A^0}^{I_A}\frac{-\mathrm{d}I_A}{I_A}=\sigma(u_r)\frac{N_B}{V}\int_0^{0.05}\mathrm{d}x$$

$$\ln\frac{I_A^0}{I_A}=\sigma(u_r)\frac{N_B}{V}\times 0.05\mathrm{m}$$

式中 $V=\dfrac{N_B RT}{Lp}$， $I_A^0=1.0$， $I_A=0.8$

$$\sigma(u_r)=\ln\frac{I_A^0}{I_A}\times\frac{RT}{Lp}\times\frac{1}{0.05\mathrm{m}}=\ln\frac{1}{0.8}\times\frac{8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times 300\mathrm{K}}{6.023\times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}\times 6.67\times 10^{-3}\mathrm{Pa}}\times\frac{1}{0.05\mathrm{m}}$$

$$=2.77\times 10^{-18}\mathrm{m}^2$$

$$=2.77(\mathrm{nm})^2$$

**22.** 在 21 题中，碰撞物质的最概然相对速度是 $1600\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。截面随相对速度而变，$\sigma(u_r)=$（常数）$u_r^{-1/2}$。若分子束最概然相对速度选择为 $400\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。惰性气体的分子束厚 1mm，浓度为 $3\times 10^{12}$ 分子 $\cdot\mathrm{cm}^{-3}$。从束中散射的分子所占百分数为多少？

**解** $$\frac{\sigma(u_r)_1}{\sigma(u_r)_2}=\frac{u_2^{1/2}}{u_1^{1/2}}$$

$$\frac{2.77\times 10^{-18}\mathrm{m}^2}{\sigma(u_r)_2}=\left(\frac{400\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}}{1600\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma(u_r)_2=5.54\times 10^{-18}\mathrm{m}^2$$

设从束中散射分子的分数为 $x$，则根据 21 题积分所得的公式

$$\ln\frac{1}{1-x}=\sigma(u_r)_2\times\frac{N_B}{V}\times 10^{-3}\mathrm{m}$$

$$=5.54\times 10^{-18}\mathrm{m}^2\times(3\times 10^{12}\times 10^{6}\mathrm{m}^{-3})\times 10^{-3}\mathrm{m}$$

$$= 0.01662$$

$$\frac{1}{1-x} = 1.0168 \quad x = 0.0165 \text{ 或 } x = 1.65\%$$

**23.** 一个光径为10cm的容器，含有处于101.325kPa与273K下的气体A，用与基态到激发态允许跃迁相当的单色辐射辐照时间为1s，吸收系数为$5\times10^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$，入射线的强度为$10^{14}$量子$\cdot\text{s}^{-1}$。0.01%激发态分子经历快速的无辐射跃迁到达亚稳激发态，由此态通过发生辐射全部衰减至基态。弛豫的速率常数为$0.1\text{s}^{-1}$。计算辐照后10s处于亚稳态的分子数。

**解** 根据公式 $I_t = I_0\exp(-\varepsilon d c)$

$$\ln\frac{I_0}{I_t} = \varepsilon d c$$

已知 $I_0 = 10^{14}\text{s}^{-1}, \varepsilon = 5\times10^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$

$$= 5\times10^2\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{m}^{-1}$$

$$c = \frac{p}{RT} = \frac{101325\text{Pa}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times273\text{K}}$$

$$= 44.64\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

所以 $\ln\frac{I_0}{I_t} = (5\times10^2\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{m}^{-1})\times$

$$0.1\text{m}\times(44.64\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$$

$$= 2232$$

即$I_0 \gg I_t$，即入射光几乎全部被吸收。当光照射1s后，体系约吸收$10^{14}$个光量子，产生$10^{14}$个激发态分子，其中经历快速无辐射跃迁到亚稳激发态的分子数为

$$10^{14}\times0.01\% = 10^{10}$$

设亚稳态上的分子数为$x$，则

$$-\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = kx$$

$$\int_{10^{10}}^{x} -\frac{\mathrm{d}x}{x} = \int_0^t k\mathrm{d}t$$

$$\ln \frac{10^{10}}{x} = kt = 0.1\text{s}^{-1} \times 10\text{s} = 1$$

$$x = 3.68 \times 10^{9}$$

即辐照 10s 后处于亚稳态上的分子数为 $3.68 \times 10^{9}$。

## 四　自 测 题

**(一) 选择题**

1. 在简单硬球碰撞理论中,有效碰撞的定义是　　(　　)

(a) 互撞分子的总动能超过 $E_c$

(b) 互撞分子的相对动能超过 $E_c$

(c) 互撞分子的相对平动能在连心线上的分量超过 $E_c$

(d) 互撞分子的内部动能超过 $E_c$

2. 某双原子分子分解反应的阈能 $E_c = 83.68\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则在 300K 时活化分子所占的分数是　　(　　)

(a) $3.719 \times 10^{14}$　　(b) $6.17 \times 10^{-15}$

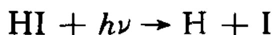
(c) $2.69 \times 10^{11}$　　(d) $2.69 \times 10^{-15}$

3. 有一稀溶液反应 $CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow P$,根据原盐效应,当溶液总的离子强度增加时,反应速率常数 $k$ 值将　　(　　)

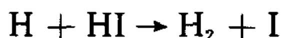
(a) 变大　　(b) 变小

(c) 不变　　(d) 无确定关系

4. 已知 HI 的光分解反应机理是



$$HI + h\nu \rightarrow H + I$$



$$H + HI \rightarrow H_2 + I$$



$$I + I + M \rightarrow I_2 + M$$

则该反应的反应物消耗的量子效率为　　(　　)

(a) 1　　(b) 2　　(c) 4　　(d) $10^6$

5. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25%,当加入合适的催化剂后,反应速率提高 10 倍,其平衡转化率将　　(　　)

(*a*) 大于 25%　　(*b*) 小于 25%

(*c*) 不变　　(*d*) 不确定

**6.** 设某基元反应在 500K 时的实验活化能为 $83.14\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，则此反应的阈能 $E_c$ 为　　(　　)

(*a*) $2.145\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$　　(*b*) $162.1\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(*c*) $83.14\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$　　(*d*) $81.06\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

**7.** 根据过渡态理论，液相双分子反应之实验活化能 $E_a$ 与活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 之间的关系为　　(　　)

(*a*) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m$　　(*b*) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m + RT$

(*c*) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m - RT$　　(*d*) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m + 2RT$

**8.** 设单原子气体 A 和 B 发生化合反应，即 $A(g) + B(g) = C(g)$，设一维平动配分函数 $f_t = 10^8$，一维转动配分函数 $f_r = 10$，按过渡态理论，在温度 $T$ 时，反应的概率因子为　　(　　)

(*a*) $10^{-22}k_BT/h$　　(*b*) $10^{-21}k_BT/h$

(*c*) $10^{-23}k_BT/h$　　(*d*) $10^{-13}k_BT/h$

**9.** 实验活化能 $E_a$、临界能 $E_c$、势垒 $E_b$ 和 0K 时的能量差 $E_0$，它们的物理意义不同，数值也不完全相等，但在一定条件下，四者数值近似相等，其条件是　　(　　)

(*a*) $E_c$ 很小　　(*b*) $E_b$ 很小

(*c*) 温度很低　　(*d*) 基态振动频率很高

**10.** 能引起化学反应的光谱，其波长一般落在的范围是　　(　　)

(*a*) 150 ~ 800nm　　(*b*) 远红外区

(*c*) X 射线 $5 \sim 10^{-4}$nm　　(*d*) 微波及无线电波区

**11.** 破坏臭氧的反应机理为

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$

在该机理中，NO 是　　(　　)

(*a*) 总反应的产物　　(*b*) 催化剂

(c) 总反应的反应物　　　(d) 上述都不是

12. 催化剂能极大地改变反应速率，以下说法错误的是　（　　）

(a) 催化剂改变了反应历程

(b) 催化剂降低了反应活化能

(c) 催化剂改变了反应的平衡，使转化率提高

(d) 催化剂同时加快正向与逆向反应

（二）计算题

1. 在恒容条件下，某基元反应的温度自 298K 增加至 308K，试计算：

(1) 碰撞频率增加的百分数。

(2) 在 298K 时 $E_c = 80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，计算在 308K 时有效碰撞的分数增加多少？

(3) 由上述计算结果可得出什么结论？

2. 某直径为 0.5nm 的有机物气体的热分解反应是二级反应，$E_c = 190.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求：

(1) 800K、101.325kPa 时，单位时间、单位体积内的碰撞数。

(2) 求该反应条件下的速率常数。

(3) 求该反应条件下的初速率。

3. $NH_2SO_2OH$ 在 363K 时的水解反应速率常数 $k = 1.16\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，活化能 $E_a = 127.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试由过渡态理论计算该水解反应的 $\Delta_r^{\neq}G_m$，$\Delta_r^{\neq}H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 值。已知玻兹曼常数 $k_B = 1.3806\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，普朗克常数 $h = 6.6262\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$。

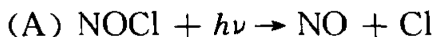
4. 有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$，已知该反应的速率方程为 $r = k[H^+][A][B]$，当 $[A]_0 = [B]_0 = 0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，在 pH = 2 的条件下，298K 时的反应半衰期为 1h，保持其它条件均不变，在 288K 时的半衰期为 2h，试计算：

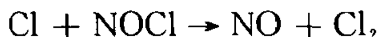
(1) 在 298K 时反应的速率常数 $k$ 值。

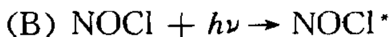
(2) 在 298K 时反应的 $\Delta_r^{\neq} H_m$,$\Delta_r^{\neq} G_m$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值。

5. 基元反应 $A + B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow P$,A 为单原子分子,B 为双原子分子,$AB^{\neq}$ 为线性过渡态。若每个自由度的摩尔熵分别为:$S_t^\ominus = 50 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$S_r^\ominus = 30 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$S_v^\ominus = 1 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,试求该反应的标准摩尔活化熵变 $\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus$ 值。

6. NOCl 的光化分解反应的历程设有如下两种可能性:


(A) $NOCl + h\nu \rightarrow NO + Cl$


$Cl + NOCl \rightarrow NO + Cl_2$


(B) $NOCl + h\nu \rightarrow NOCl^*$


$NOCl^* + NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$

试求:

(1) 估计每一个历程反应物消耗的量子效率。

(2) 已知下列实验事实:使分解有效进行的波长范围为 365.0～640.0nm;NOCl 在 250.0nm 以上有确定的吸收光谱,但无连续吸收区域;NOCl 分解为 NO 和 Cl 所需的最小离解能为 $194.1 kJ \cdot mol^{-1}$。根据该实验事实,试判断何种历程可能性大?

7. 乙酸乙酯(E) 水解能被盐酸催化,且反应能进行到底,速率方程可表示为 $r = k[E][HCl]$,当 $[E] = 0.10 mol \cdot dm^{-3}$,$[HCl] = 0.01 mol \cdot dm^{-3}$,在 298K 时测得 $k = 2.80 \times 10^{-5} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$,求该反应的半衰期。

8. 致冷剂 $CFCl_3$ 在阳光照射下发生如下光解反应,$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$,而 Cl 是破坏臭氧 $O_3$ 和 O 原子的催化剂,试写出该催化反应的机理。并解释超音速飞机和雾化剂 $CF_2Cl_2$ 对臭氧层的危害。

**自测题答案**

(一) 1-*c*; 2-*d*; 3-*c*; 4-*b*; 5-*c*; 6-*d*; 7-*b*; 8-*a*; 9-*c*; 10-*a*; 11-*b*; 12-*c*

(二) 1- (1) $\Delta z/z = 1.7\%$ (2) $q = \exp(-E_c/RT)$,$dq/q = 108\%$ (3) 升

高温度使有效碰撞分数大大增加，从而加快反应速率

2- (1) $[A] = 15.23 mol \cdot m^{-3}$，$z_{AA} = 3.77 \times 10^{34} m^{-3} \cdot s^{-1}$；

(2) $k = 9.96 \times 10^{-5} mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}$；

(3) $r = k[A]^2 = 0.023 mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

3- $\Delta_r^{\neq} H_m = 124.6 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r^{\neq} G_m = 89.05 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r^{\neq} S_m = 97.8 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ （注意：$c^{\ominus} = 1 mol \cdot dm^{-3}$）

4- (1) $k(298K) = 1 \times 10^4 (mol \cdot dm^{-3})^{-2} \cdot h^{-1}$

(2) $\Delta_r^{\neq} G_m = 71.63 kJ \cdot mol^{-1}$，$E_a = 49.46 kJ \cdot mol^{-1}$，

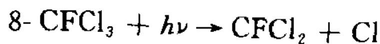
$\Delta_r^{\neq} H_m = 46.98 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r^{\neq} S_m = -82.7 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

5- $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = -148 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

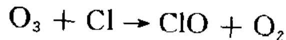
6- (1) $\Phi$ 均为 2

(2) 当 $\lambda = 365nm$ 时，$E = 32.7 kJ \cdot mol^{-1}$，小于 $194.1 kJ \cdot mol^{-1}$，故历程(1)不可能

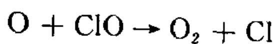
7- $t_{1/2} = 2.48 \times 10^5 s$

8- 

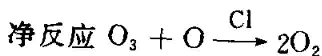
$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$



$O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$

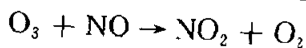


$O + ClO \rightarrow O_2 + Cl$

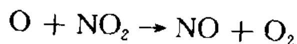


净反应 $O_3 + O \xrightarrow{Cl} 2O_2$

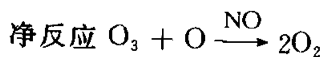
超音速飞机放出 NO，这也是破坏奇数氧的催化剂



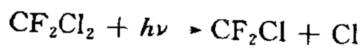
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$



$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$



净反应 $O_3 + O \xrightarrow{NO} 2O_2$



$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl$

Cl 可破坏奇数氧 $O_3$ 和 O

# 第十二章　界面现象

## 一　基本公式和内容提要

表面自由能的广义定义：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n_B} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_B}$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_B} \tag{12-1}$$

弯曲表面下的附加压力——Young-Laplace 公式的特殊形式：

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \Delta\rho g h \tag{12-2}$$

式中 $\Delta\rho$ 为曲表两边物质的密度差，若一边为气体，则气体密度与液体相比一般可忽略不计，则 $\Delta\rho \approx \rho_l$。式中 $R'$ 为球面的曲率半径。

弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho}\left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'}\right) \tag{12-3}$$

对于凸面，如液滴（或固体微粒），$R'$ 取正值，所以液滴（或微粒）越小，其饱和蒸气压（或溶解度）越大；对于凹面，如毛细管中的弯月面或溶液中的小蒸气泡，其曲率半径 $R'$ 取负值，所以 $R'$ 越小，其饱和蒸气压就越低。

吉布斯表面吸附等温式：

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2} \tag{12-4}$$

粘附功、浸湿功和铺展系数：

$$W_a = \gamma_{g-s} + \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s} \quad (12\text{-}5)$$

$$W_i = \gamma_{g-s} - \gamma_{l-s} \quad (12\text{-}6)$$

$$S = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s} \quad (12\text{-}7)$$

接触角的计算公式：

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}} \quad (12\text{-}8)$$

兰缪尔吸附等温式（非解离）：

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} \text{或} \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m} \quad (12\text{-}9)$$

弗伦德利希等温式：

$$q = kp^{\frac{1}{n}} \quad (12\text{-}10)$$

BET 吸附等温式（二常数公式）：

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_s} \quad (12\text{-}11)$$

乔姆金吸附等温式：

$$\theta = \frac{RT}{\alpha}\ln(A_0 p) \quad (12\text{-}12)$$

**表面自由能和表面张力**

由于分子在界面上与在体相内部所处环境不同，因此表面组成、结构、能量和受力情况与体相都不相同。表面自由能的广义定义（12-1 式）可理解为在相应的特征变量和组成不变的情况下，每增加单位表面积时其热力学函数的增值；狭义的定义是指在等温、等压和组成不变时，每增加单位表面积时体系吉布斯自由能的增值。由于表面分子受力不均，表面上存在一种力图使表面积缩小的力，这种力始终作用于液体表面上任一条线的两侧，垂直于该线并沿液面的切面指向两侧。表面张力是指作用于单位长度上的这种力。表面张力和表面自由能虽物理意义不同，单位不同，但具有相同的数值。表面张力随着温度的升高而降低。

在弯曲表面上由于表面张力的存在，使弯曲表面下液体受到一个附加压力 $p_s$，$p_s$ 作用的方向总是指向曲面的圆心，所以在毛

细管中形成凹面的液体将使液体在管内上升，而形成凸面的液体在管中将下降，上升或下降的高度可用式(12-2)计算。弯曲表面下液体所受到的附加压力还使得小液滴的蒸气压比平面上大，小颗粒的溶解度比大颗粒大，凹面上的蒸气压比平面上低，大小数值可用 Kelvin 公式(式 12-3)计算，从而可解释为什么新相难成的所有过饱和现象。

**吉布斯表面吸附等温式**

式(12-4)中的 $\Gamma_2$ 称为溶质(2)的表面超额，它是相对于溶剂(1)的表面超额为零的相对值，是指单位面积的表面层中所含溶质的物质的量与具有相同质量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。当 $\frac{d\gamma}{da_2} < 0$，溶液中溶质活度增加表面张力反而下降，则 $\Gamma_2 > 0$，发生正吸附，这种溶质为表面活性剂；反之，$\frac{d\gamma}{da_2} > 0$，表面张力随溶质活度的增加而增加，$\Gamma_2 < 0$，发生负吸附，这种溶质为非表面活性物质。原则上吉布斯表面吸附等温式可用于任意两相界面，但由于液-固，气-固的界面张力不易直接测定，故通常只用于气-液和液-液界面。

**接触角**

在气、液、固三相交界处，气-液界面和固-液界面张力之间的夹角称为接触角，它的大小决定于三种界面张力的相对值，见式(12-8)，当 $\theta > 90°$，则固体不为液体所润湿；当 $0° < \theta < 90°$，固体能被液体润湿。接触角的大小可用多种实验方法进行测定。

**固体表面吸附**

固体表面分子由于受力不平衡，有剩余力场，可以吸附气体或液体分子。在描述吸附行为时有三个变量：$T$、$p$、$q$，一般固定一个变量，求出其它两个变量之间的关系，因而有吸附等温式、等压式和等量式，用得最多的是吸附等温式。兰缪尔吸附等温式(式12-9)假定分子是非解离吸附，固体表面是均匀的，吸附分子之间

无相互作用，吸附是单分子层的。它很好地解释了为什么在压力很低时，覆盖度 $\theta$ 与压力 $p$ 成正比关系，在压力足够大时，$\theta$ 与压力 $p$ 无关。该等温式能与一些吸附实验事实相符，能用于物理和化学吸附。当发生解离吸附或混合吸附时，兰缪尔吸附等温式在式(12-9)的基础上作一些修正。

BET 吸附等温式接受了兰缪尔关于表面是均匀的，吸附作用是吸附和解吸达成平衡的结果等观点，但 BET 认为吸附是多分子层的，当吸附分子层数不受限制时，导得了二常数公式(式12-11)，该低温物理吸附公式常用来测定固体的比表面。当吸附层数受限制时又有 BET 三常数吸附公式。

固体表面的吸附分为物理吸附和化学吸附，物理吸附的作用力是范德华力，吸附热类似于气体液化热，吸附无选择性且不稳定，吸附既可以是单分子层又可能是多分子层，吸附速度较快，低温下就可完成；而化学吸附的作用力接近于化学键力，吸附热接近于反应热，有选择性，吸附很稳定，是单分子层吸附，随着温度的升高吸附速度加快。但物理吸附与化学吸附无明确的界限。

吸附过程一般是放热过程(有的解离吸附是吸热过程)，吸附热的大小常用来衡量吸附的强弱程度。由于固体表面的不均匀性，吸附热是覆盖度 $\theta$ 的函数。吸附热可以用量热计直接测定，也可用克劳修斯 - 克拉贝龙方程从吸附等量线求得：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\text{等量}} = \frac{Q}{RT^2}$$

求出的是等量吸附热，近似作为微分吸附热。吸附热的取号是吸热为“－”，放热为“＋”。

**气 - 固相催化反应**

气 - 固相催化反应首先需反应物分子在催化剂表面吸附，吸附最好是中等强度的，既可达到活化的目的，又便于脱附。多相催化过程一般可分为五个步骤：(1) 反应物气体向固体催化剂表面

扩散；(2) 反应物被吸附；(3) 反应物被吸附后继而发生化学反应；(4) 产物脱附；(5) 产物从催化剂表面脱附后扩散到气相。每一步都有自身的动力学特点，每一步都有可能成为整个反应的速决步，显然，速决步不同，反应的动力学方程亦不同。确定反应的速决步后，假设一个历程再推导动力学方程，最后由实验验证其是否正确。气-固相反应是比较复杂的，往往同一反应在不同的条件下具有不同形式的动力学方程，而具有相同的动力学方程也可能具有不同的反应历程。

## 二　思考题和例题

**思考题**

1. 纯液体、溶液和固体，它们各采用什么方法来降低表面能以达到稳定状态？这种现象在日常生活中有何应用？
2. 把大小不等的液滴封在一玻璃罩内，隔相当长时间后，估计会出现什么现象？
3. 人工降雨的原理是什么？为什么会发生毛细凝聚现象？为什么有机蒸馏时要加沸石？定量分析中的"陈化"过程的目的是什么？
4. 用不同大小的 $CaCO_3(s)$ 颗粒作热分解实验，在相同温度下，哪些晶粒的分解压大？为什么？
5. 为什么泉水、井水都有比较大的表面张力？将泉水小心注入干燥的杯子，泉水会高出杯面，这时加一滴肥皂液将会发生什么现象？
6. 纯水在某毛细管中上升的高度为 $h$，当把毛细管折断一半，水能否从管顶冒出？若把 $\frac{1}{2}h$ 长的毛细管头部弯曲向下，水能否从管口滴下？为什么？
7. 为什么吸附法测固体比表面的实验一般在比压 0.05 ~ 0.35

之间进行？

8. 为什么多相催化反应在不同的压力下有不同的反应级数？

**思考题选解**

1. 液体尽可能缩小表面积，液滴、气泡都呈球状；溶液除收缩表面积外，还调节表面浓度（表面吸附）以降低表面能，固体主要靠吸附来降低表面能。

2. 小液滴消失，大液滴变大。

3. 都可用 Kelvin 公式进行解释。因小液滴的蒸气压比大液滴大，凹面上的蒸气压比平面上小（因曲率半径为负值），小颗粒的溶解度比大颗粒大等等。

4. 小晶粒的分解压大。因为

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$

$p_{CO_2}$ 正比于 $K_p^\ominus$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CaO) + \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) - \Delta_f G_m^\ominus(CaCO_3)$

热力学数据表上的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 一般指大颗粒而言的，极微小的 $CaCO_3(s)$ 粒子有比较大的表面能，因而使 $\Delta_r G_m^\ominus$ 变小，$K_p^\ominus$ 变大，故 $p_{CO_2}$ 也变大。

5. 泉水、井水中含有较多的非表面活性物质无机盐离子，使表面张力增大。

6. 水既不能冒出也不会滴下。

7. 比压太低，不容易获得铺满单分子层的体积 $V_m$，比压太高又可能出现毛细凝聚现象使结果偏高。

8. 以表面反应为速决步的多相催化反应的速率正比于表面覆盖度，在压力不太高时，覆盖度与压力成正比关系，则反应呈一级；当压力很高时，表面完全被覆盖，$\theta = 1$，这时反应速率与反应物的压力无关，呈零级反应。

**例题**

**例 1**　设纯水的表面张力与温度的关系符合下面的关系式

$\gamma = 0.07564\text{N}\cdot\text{m}^{-1} - (4.95\times10^{-6}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})T$。并假定当水的表面积改变时总体积不变。试求

（1）在 283K 及 $p^\ominus$ 压力下可逆地使水的表面积增加 $1\text{cm}^2$ 时，必须对体系作功多少？

（2）计算该过程中体系的 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta F$、$\Delta G$ 及所吸收的热量。

（3）除去外力，使体系不可逆地自动收缩到原来的表面积，并设不作收缩功。试计算该过程的 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta F$、$\Delta G$ 值及 $Q$。

**解**　(1) $\gamma = (0.07564 - 4.95\times10^{-6}\times283)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

$$= 0.07424\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$W_f = -\gamma\Delta A = -0.07424\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times1\text{cm}^2$$

$$= -7.424\times10^{-6}\text{J}$$

(2) $\Delta G = -W_f = 7.424\times10^{-6}\text{J}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_B} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B}\times\Delta A$$

$$= 4.95\times10^{-6}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times1\text{cm}^2$$

$$= 4.95\times10^{-10}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$Q = T\Delta S = 283\text{K}\times4.95\times10^{-10}\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 1.4\times10^{-7}\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 7.564\times10^{-6}\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta H = 7.564\times10^{-6}\text{J}$$

$$\Delta F = \Delta G = 7.424\times10^{-6}\text{J}$$

(3) $\Delta U = \Delta H = -7.564\times10^{-6}\text{J}$

$$\Delta F = \Delta G = -7.424\times10^{-6}\text{J}$$

$$\Delta S = -4.95\times10^{-10}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$Q \doteq \Delta U = -7.564\times10^{-6}\text{J}$$

**例 2**　设与半径为 $R'$ 液滴的蒸气压相平衡的温度为 $T$，与平

面液体的蒸气压相平衡的温度为$T_0$，试证明下述关系式成立

$$\ln\frac{T}{T_0}=\frac{2\gamma V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m R'}$$

**证**　设半径为$R'$液滴所受压力为$p'=p_0+p_s$，平面液体所受压力为$p_0$，则液滴所受附加压力与液体表面张力之间的关系为

$$p_s=\frac{2\gamma}{R'}$$

当蒸气与液体达成平衡时，$\Delta G_m(l)=\Delta G_m(g)$，随着压力的改变达成新的平衡时，下式也必然成立

$$\left(\frac{\partial G_m(l)}{\partial p(l)}\right)_T dp(l)=\left(\frac{\partial G_m(g)}{\partial p(g)}\right)_T dp(g)$$

所以$V_m(l)dp(l)=V_m(g)dp(g)=\dfrac{RT}{p(g)}dp(g)$

重排后得

$$\frac{d\ln p(g)}{dp(l)}=\frac{V_m(l)}{RT}\tag{1}$$

设压力随温度的变化可用下式表示

$$\frac{d\ln p(g)}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

或

$$\frac{d\ln p(g)}{d\ln T}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT}\tag{2}$$

用(1) ÷ (2)得

$$d\ln T=\frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}dp(l)$$

积分上式

$$\int_{T_0}^{T}d\ln T=\frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}\int_{p_0}^{p'}dp(l)$$

$$\ln\frac{T}{T_0}=\frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}(p'-p_0)=\frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}\cdot\frac{2\gamma}{R'}$$

**例3**　设稀油酸钠水溶液的表面张力与溶质活度呈线性关系$\gamma=\gamma_0-ba$，式中$\gamma_0$为纯水表面张力，已知298K时$\gamma_0=0.072\ N\cdot m^{-1}$，$b$为常数。实验测得表面吸附油酸钠的表面超额$\Gamma=$

$4.33\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$，试计算该溶液的表面张力。

**解** $\Gamma=-\dfrac{a}{RT}\left(\dfrac{\partial\nu}{\partial a}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a}\right)_T=-b=-\frac{\Gamma RT}{a}$$

$$ba=\Gamma RT$$

已知 $\gamma=\gamma_0-ba=\gamma_0-\Gamma RT$

$$=0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}-(4.33\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times298\text{K})$$

$$=0.061\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

**例 4** 298K 时某溶质吸附在汞-水界面上服从兰缪尔吸附公式

$$\theta=\frac{x}{x_\text{m}}=\frac{ba}{1+ba}$$

式中 $x$ 为吸附量（近似看作表面超额），$x_\text{m}$ 为最大吸附量，$b$ 为吸附常数，$a$ 为溶质活度。当 $a=0.2$ 时，$\dfrac{x}{x_\text{m}}=0.5$。试估计当 $a=0.1$ 时汞-水的界面张力。已知汞-纯水界面张力在该温度时为 $\gamma_0=0.416\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$，溶质分子截面积为 $2.0\times10^{-19}\text{m}^2$。

**解** 将已知条件代入求 $b$ 值

$$0.5=\frac{b\times0.2}{1+b\times0.2}\qquad b=5$$

利用分子截面积求 $x_\text{m}$

$$\frac{1}{x_\text{m}L}=2.0\times10^{-19}\text{m}^2$$

$$x_\text{m}=8.30\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

因此吸附量即表面超额 $x$ 为

$$x=x_\text{m}\times\frac{ba}{1+ba}=8.30\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\frac{5a}{1+5a}$$

根据吉布斯吸附等温式

$$x=-\frac{a}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a}\right)_T=8.30\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\frac{5a}{1+5a}$$

移项积分

$$-\frac{1}{RT}\int_{\gamma_0}^{\gamma}\mathrm{d}\gamma = 8.30\times10^{-6}\mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-2}\int_0^a\frac{5}{1+5a}\mathrm{d}a$$

$$\gamma_0-\gamma=(8.30\times10^{-6}\mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-2})RT\ln(1+5a)$$

$$\gamma=0.416\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-2}-8.30\times10^{-6}\mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-2}\times 8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times298\mathrm{K}\ln(1+0.5)$$

$$=0.408\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-2}$$

**例 5** 273K 时丁烷蒸气在镍镁催化剂上的吸附数据如下表所示：

| $p$/kPa | 7.518 | 11.93 | 16.69 | 20.88 | 23.90 | 24.99 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $V$/cm³(STP) | 17.09 | 20.62 | 23.74 | 26.09 | 27.77 | 28.30 |

已知催化剂 1.876g，该温度下丁烷饱和蒸气压 $p_s=103.24\mathrm{kPa}$，丁烷分子截面积为 $4.46\times10^{-19}\mathrm{m}^2$，用 BET 法求该催化剂的比表面。

**解** 利用 BET 二常数吸附公式(式 12-11)

$$\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\frac{p}{p_s}$$

分别计算 $p/p_s$ 及等式左边的值，列表如下：

| $p$/kPa | 7.518 | 11.93 | 16.69 | 20.88 | 23.90 | 24.99 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p/p_s$ | 0.073 | 0.116 | 0.162 | 0.202 | 0.232 | 0.242 |
| $\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)}\times10^3/\mathrm{cm}^3$ | 4.61 | 6.36 | 8.14 | 9.70 | 10.88 | 11.28 |

以 $\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)}$ 对 $p/p_s$ 作图得一直线(图略)，由图得

$$截距=\frac{1}{V_mC}=1.85\times10^{-3}\mathrm{cm}^{3}$$

$$斜率 = \frac{C-1}{V_m C} = 38.95 \times 10^{-3}\text{cm}^{-3}$$

解得 $V_m = 24.51\text{cm}^3$

$$比表面 = \frac{S}{W} = \frac{24.51\text{cm}^3}{22415\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \times$$

$$4.46 \times 10^{-19}\text{m}^2 \times L \times \frac{1}{1.876\text{g}}$$

$$= 156.6\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

**例 6** 用一玻管吹肥皂泡，在玻管中间下接一 U 型压力计，压力计中放入适量水，U 型压力计一端与玻管相接，一端通向大气。当吹出的肥皂泡直径为 $5 \times 10^{-3}$m 时，U 型压力计中两臂水柱差为 $2 \times 10^{-3}$m。若将直径为 $1 \times 10^{-4}$m 的玻璃毛细管插入该肥皂液中，试计算肥皂液将会升高多少？设肥皂液可完全润湿毛细管，且密度与纯水近似相等，为 $1 \times 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。

**解** 这种题一开始可能不知从何下手，我们不妨从最后的要求往前推。求肥皂液在毛细管中上升的高度，就会用到如下公式

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{R} = \rho g h$$

式中，肥皂液可完全润湿毛细管，意味着 $\theta = 0$，$\cos\theta = 1$，$R$ 即为毛细管半径，只要知道 $\gamma$ 值，即可求出 $h$。

在吹肥皂泡装置中，U 型压力计中所示的压差实际就是肥皂泡内外的压差，即肥皂泡上所承受的附加压力，则

$$p_s = 2 \times \frac{2\gamma}{R'} = \rho g h$$

$$则\ \gamma = \frac{\rho g h R'}{4}$$

$$= \frac{(1 \times 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})(9.8\text{m} \cdot \text{s}^{-2})(2 \times 10^{-3}\text{m})(2.5 \times 10^{-3}\text{m})}{4}$$

$$= 0.01225\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

代入上面的计算式就可求出 $h$

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho g R}$$

$$= \frac{2 \times 0.01225\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 1}{(1 \times 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})(9.8\text{m} \cdot \text{s}^{-2})(0.5 \times 10^{-4}\text{m})}$$
$$= 0.05\text{m}$$

如直接将 $\gamma = \rho g h R'/4$ 代入计算则更方便。这类题易犯的错误是将直径当半径计算;肥皂泡由两层膜组成,附加压力应乘 2。

## 三　习题解答

**1.** 在 293K 时,把半径为 1mm 的水滴分散成半径为 1μm 的小水滴,问表面积增加了多少倍?表面吉布斯自由能增加了多少?完成该变化时,环境至少需做功若干?已知 293K 时水的表面自由能为 $0.07288\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$。

**解**　半径为 1mm 水滴的表面积为 $A_1$,体积为 $V_1$,半径为 $R_1$;半径为 1μm 水滴的表面积为 $A_2$,体积为 $V_2$,半径为 $R_2$,因为 $V_1 = NV_2$,所以

$$\frac{4}{3}\pi R_1^3 = N\frac{4}{3}\pi R_2^3,\text{式中 } N \text{ 为小水滴个数}$$

$$N = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3 = \left(\frac{1\text{mm}}{1\mu\text{m}}\right)^3 = 10^9$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N \times 4\pi R_2^2}{4\pi R_1^2} = 10^9\left(\frac{1\mu\text{m}}{1\text{mm}}\right)^2 = 1000$$

$$\Delta G_A = \gamma \text{d}A = 0.07288\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \times 4\pi(NR_2^2 - R_1^2)$$
$$= 9.145 \times 10^{-4}\text{J}$$

$$W_f = -\Delta G_A = -9.145 \times 10^{-4}\text{J}$$

**2.** 已知汞溶胶中粒子(设为球形)的直径为 22nm,每 $\text{dm}^3$ 溶胶中含 Hg 为 $8 \times 10^{-5}$kg,试问每 $1\text{cm}^3$ 的溶胶中粒子数为多少?其总表面积为若干?把 $8 \times 10^{-5}$kg 的汞滴分散成上述溶胶时表面吉布斯自由能增加多少?已知汞的密度为 $13.6\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$,汞 - 水界面张力为 $0.375\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$。

**解**　直径为 22nm 的汞的粒子体积为

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{22}{2} \times 10^{-9}\text{m}\right)^3$$

$$= 5.576 \times 10^{-24}\text{m}^3$$

每 $1\text{cm}^3$ 的溶胶中粒子数 $N$ 为

$$N = \frac{8 \times 10^{-5}\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \times 10^{-3}\text{dm}^3}{13.6\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}} \times$$

$$\frac{1}{5.576 \times 10^{-24}\text{m}^3} = 1.054 \times 10^{12}$$

$$A_{总} = N \times 4\pi R^2$$

$$= 1.054 \times 10^{12} \times 4\pi \times (\frac{22}{2} \times 10^{-9}\text{m})^2$$

$$= 1.603 \times 10^{-3}\text{m}^2$$

$$\Delta G_A = \gamma \times \Delta A$$

$$= 0.375\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times (1.603 \times 10^{-3}\text{m}^2 - 4\pi R_0^2)$$

$$= 5.95 \times 10^{-4}\text{J}$$

（式中 $R_0$ 为 $8 \times 10^{-5}$kg 汞成一个汞滴时的半径，等于 $1.12 \times 10^{-3}$m）

3. 试用 1、2 两题中所列表面张力的数据，判断水能否在汞的表面上铺展开来？已知汞的表面张力为 $0.483\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$。

**解**　要使水在汞面上铺展，必须汞的表面张力大于水的表面张力和汞与水的界面张力之和，现在

$$\gamma(\text{Hg-g}) = 0.483\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O-g}) + \gamma(\text{H}_2\text{O-Hg})$$

$$= (0.07288 + 0.375)\text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.44788\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

所以水可以在汞的表面上铺展开来。

4. 把半径为 $R$ 的毛细管插在某液体中，设该液体与玻璃间的接触角为 $\theta$，毛细管中液体所成凹面的曲率半径为 $R'$，液面上升到 $h$ 高度后达到平衡，试证明液体的表面张力可近似地表示为

$$\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$$

式中 $g$ 为重力加速度，$\rho$ 为液体的密度。

**证**　$R/R' = \cos\theta, R' = \dfrac{R}{\cos\theta}$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = (\rho_l - \rho_g)gh \approx \rho_l gh$$

$$\gamma = \frac{1}{2}R'\rho gh = \frac{\rho ghR}{2\cos\theta}$$

**5.** 在 298K、101.325kPa 下，将直径为 $1\mu m$ 的毛细管插入水中，问需在管内加多大压力才能防止水面上升？若不加额外的压力，让水面上升，达平衡后管内液面上升多高？已知该温度下水的表面张力为 $0.072N \cdot m^{-1}$，水的密度为 $1000kg \cdot m^{-3}$，设接触角为 0°，重力加速度 $g = 9.8m \cdot s^{-2}$。

**解**　$\cos\theta = \cos0° = 1,\quad R = R'$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \frac{2 \times 0.072N \cdot m^{-1}}{\frac{1}{2} \times 1 \times 10^{-6}m} = 288kPa$$

$$h = \frac{p_s}{\rho g} = \frac{288 \times 10^3 N \cdot m^{-2}}{1000kg \cdot m^{-3} \times 9.8m \cdot s^{-2}} = 29.38m$$

$(1N = 1kg \cdot m \cdot s^{-2})$

**6.** 将内径为 $1 \times 10^{-4}m$ 的毛细管插入水银中，问管内液面将下降多少？已知在该温度下水银的表面张力为 $0.48N \cdot m^{-1}$，水银的密度为 $13.5 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$，重力加速度 $g = 9.8m \cdot s^{-2}$。设接触角近似等于 180°。

**解**　$h = \dfrac{2\gamma\cos\theta}{\Delta\rho gR}$

$$h = \frac{2 \times 0.48N \cdot m^{-1} \times (-1)}{13.5 \times 10^3 kg \cdot m^{-3} \times 9.8m \cdot s^{-2} \times 0.5 \times 10^{-4}m}$$

$$= -0.145m$$

水银面下降 0.145m。

**7.** 在 283K 时，可逆地使纯水表面增加 $1.0m^2$ 的面积，吸热

0.04J。求该过程的 $\Delta G$、$W_f$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta F$ 各为多少？已知该温度下纯水的表面吉布斯自由能为 0.074J·m$^{-2}$。

**解** $\Delta G = \gamma \mathrm{d}A = 0.074\mathrm{J}\cdot\mathrm{m}^{-2} \times 1.0\mathrm{m}^2 = 0.074\mathrm{J}$

$W_f = -\Delta G = -0.074\mathrm{J}$

$\Delta F = \Delta G - 0.074\mathrm{J}$

$\Delta U = Q - W_f = 0.04\mathrm{J} - (-0.074\mathrm{J}) = 0.114\mathrm{J}$

$\Delta H = \Delta U = 0.114\mathrm{J}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{(0.114 - 0.074)\mathrm{J}}{283\mathrm{K}}$$

$$= 1.36 \times 10^{-4}\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

**8.** 在 298K 时，平面水面上水的饱和蒸气压为 3168Pa，求在相同温度下，半径为 3nm 的小水滴上水的饱和蒸气压。已知此时水的表面张力为 0.072N·m$^{-1}$，水的密度设为 1000kg·m$^{-3}$。

**解** $\ln\dfrac{p}{p_0} = \dfrac{2\gamma M}{RT\rho R'}$

$= (2 \times 0.072\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1} \times 18 \times 10^{-3}\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1}) \div (8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \times 298\mathrm{K} \times 1000\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3} \times 3 \times 10^{-9}\mathrm{m})$

$= 0.3487$

$\dfrac{p}{p_0} = 1.4172$

$p = 1.4172 \times 3168\mathrm{Pa} = 4489.8\mathrm{Pa}$

**9.** 将正丁醇($M_r = 74$)蒸气骤冷至 273K，发现其过饱和度(即 $p/p_0$)约达到 4，方能自行凝结为液滴。若在 273K 时，正丁醇的表面张力 $\gamma = 0.0261\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}$，密度 $\rho = 1000\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$，试计算：

(1) 在此过饱和度下开始凝结的液滴的半径。

(2) 每一液滴中所含正丁醇的分子数。

**解** 已知 $RT\ln(p/p_0) = \dfrac{2\gamma M}{\rho R'}$

$$R' = \frac{2\gamma M}{\rho RT\ln(p/p_0)}$$

$$= \frac{2 \times 0.0261\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 74 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273\text{K}\ln 4}$$

$$= 1.23 \times 10^{-9}\text{m}$$

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi(R')^3\rho}{M} \times L$$

$$= \frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times (1.23 \times 10^{-9}\text{m})^3 \times 1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}{74 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times$$

$$6.023 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$$

$$= 63.4$$

**10.** 373K 时，水的表面张力为 $0.0589\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$，密度为 958.4 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$，问直径为 $1 \times 10^{-7}\text{m}$ 的气泡内(即球形凹面上)，在 373K 时的水蒸气压力为多少?在 101.325kPa 外压下，能否从 373K 的水中蒸发出直径为 $1 \times 10^{-7}\text{m}$ 的蒸气泡?

**解** $\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'}$

$$= (2 \times 0.0589\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \times 18 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \div$$

$$[8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373\text{K} \times$$

$$958.4\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times (-0.5 \times 10^{-7}\text{m})]$$

$$= -0.01427$$

$$\frac{p}{p_0} = 0.9858 \qquad p = 99.89\text{kPa}$$

气泡内蒸气压小于外压，这么小的气泡蒸不出来。

**11.** 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中，用飞机撒干冰微粒，使气温骤降至 293K，水汽的过饱和度($p/p_s$) 达 4。已知在 293K 时，水的表面张力为 $0.07288\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$，密度为 997 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$，试计算：

(1) 在此时开始形成雨滴的半径。

(2) 每一雨滴中所含水分子数。

**解** 根据 Kelvin 公式

$$(1)\ R' = \frac{2\gamma M}{RT\rho\ln(p/p_s)}$$

$$= \frac{2\times 0.07288\mathrm{N\cdot m^{-1}}\times 18\times 10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{8.314\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 293\mathrm{K}\times 997\mathrm{kg\cdot m^{-3}}\ln 4}$$

$$= 7.79\times 10^{-10}\mathrm{m}$$

$$(2)\ N = \frac{\frac{4}{3}\pi(R')^3\rho}{M}\times L$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\times 3.14\times(7.79\times 10^{-10}\mathrm{m})^3\times 997\mathrm{kg\cdot m^{-3}}}{18\times 10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\times 6.023\times 10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$$

$$= 66$$

**12.** 在 298K 时,1,2- 二硝基苯(NB) 在水中所形成的饱和溶液的浓度为 $5.9\times 10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,计算直径为 0.01$\mu$m 的 NB 微球在水中的溶解度。已知在该温度下,NB 与水的 $\gamma_{l-s}$ 为 $0.0257\mathrm{N\cdot m^{-1}}$,NB 的密度为 $1566\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,NB 的 $M = 168$。

**解** $RT\ln\frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{l-s}M}{\rho R'}$

$$\ln\frac{c}{5.9\times 10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}$$

$$= \frac{2\times 0.0257\mathrm{N\cdot m^{-1}}\times 0.168\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{R\times 298\mathrm{K}\times 1566\mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times 0.005\times 10^{-6}\mathrm{m}}$$

$$c = 9.2\times 10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$S = \frac{9.2\times 10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}{1.0\mathrm{kg\cdot dm^{-3}}}\times 0.168\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.55\times 10^{-3}$$

**13.** 在 295K 时测得 $\beta$- 苯丙基酸(B) 水溶液的表面张力 $\gamma$ 和它在水中的溶解度 $S$(用每 kg 水中溶解 B 的质量表示)

| $S \times 10^3$ | 0.5026 | 0.9617 | 1.5007 | 1.7506 | 2.3515 | 3.0024 | 4.1146 | 6.1291 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma \times 10^3/(\mathrm{N \cdot m^{-1}})$ | 69.00 | 66.49 | 63.63 | 61.32 | 59.25 | 56.14 | 52.46 | 47.24 |

试求当溶液中含 B 为 $1.5 \times 10^{-3}\mathrm{kg/kg(H_2O)}$ 时，B 的表面超额为若干？已知 $\beta$- 苯丙基酸的摩尔质量为 $0.150\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$。（用直接快速切下液面薄层分析所得结果为$(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-7}\mathrm{kg \cdot m^{-2}}$。）

**解** 以 $\gamma$ 对 $S$ 作图，得一曲线（图略），在 $S = 1.5 \times 10^{-3}$ 处作切线，斜率为

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}S} = -5.45\mathrm{N \cdot m^{-1}} = -5.45\mathrm{J \cdot m^{-2}}$$

$$\Gamma_2 = -\frac{MS}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}S}\right)$$

$$= -\frac{0.150\mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \times 1.5 \times 10^{-3}}{8.314\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 295\mathrm{K}} \times (-5.45\mathrm{J \cdot m^{-2}})$$

$$= 5.0 \times 10^{-7}\mathrm{kg \cdot m^{-2}}$$

**14.** 在 292K 时，丁酸水溶液的表面张力可以表示为：$\gamma = \gamma_0 - a\ln\left(1 + b\frac{c}{c^\ominus}\right)$，式中 $\gamma_0$ 为纯水的表面张力，$a$、$b$ 为常数。

(1) 试求该溶液中丁酸的表面超额 $\Gamma_2$ 和其浓度 $c$ 之间的关系式（设活度系数均为 1）。

(2) 若已知 $a = 0.0131\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，$b = 19.62$，试计算当 $c = 0.2\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ 时 $\Gamma_2$ 的值为多少？

(3) 如果当浓度增加到 $b\frac{c}{c^\ominus} \gg 1$ 时，再求 $\Gamma_2$ 的值为多少？设此时表面上丁酸成单分子紧密排列层，试计算在液面上丁酸分子的截面积为若干？

**解** (1) $\dfrac{\partial \gamma}{\partial (c/c^{\ominus})} = -\dfrac{ab}{1 + b\dfrac{c}{c^{\ominus}}}$

$$\Gamma_2 = -\frac{c/c^{\ominus}}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial (c/c^{\ominus})}\right) = \frac{ab\dfrac{c}{c^{\ominus}}}{RT(1 + b\dfrac{c}{c^{\ominus}})}$$

(2)

$$\Gamma_2 = \frac{(0.0131\text{N}\cdot\text{m}^{-1}) \times 19.62 \times 0.2}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times 292\text{K} \times (1 + 19.62 \times 0.2)}$$
$$= 4.30 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(3) 当 $b\dfrac{c}{c^{\ominus}} \gg 1$ 时，

$$\Gamma_2 = \frac{a}{RT} = 5.40 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$A = \frac{1}{L\cdot\Gamma_2} = \frac{1}{6.02 \times 10^{23}\text{mol}^{-1} \times 5.40 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}}$$
$$= 3.08 \times 10^{-19}\text{m}^2 = 0.308\text{nm}^2。$$

**15.** 在 298K 时，乙醇水溶液的表面张力与溶液活度之间的关系为 $\gamma = \gamma_0 - Aa + Ba^2$，式中常数 $A = 5 \times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，$B = 2 \times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，求活度 $a = 0.5$ 时的表面超额 $\Gamma_2$ 为多少？

**解** $\dfrac{\text{d}\gamma}{\text{d}a} = -A + 2Ba$

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT} \times \frac{\text{d}\gamma}{\text{d}a} = -\frac{a}{RT}(-A + 2Ba)$$
$$= -\frac{0.5}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}(-5 \times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1} + 2 \times 2 \times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1} \times 0.5)$$
$$= 6.054 \times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

**16.** 在 298K 时有一月桂酸的水溶液，当表面压 $\pi$ 为 $1.0 \times 10^{-4}$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 时，每个月桂酸分子的截面积为 $3.1 \times 10^{-17}\text{m}^2$，假定表面膜可看作是二度空间的理想气体，试计算二度空间的摩

尔气体常数，将此结果与三度空间的摩尔气体常数值($R = 8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$) 比较。

**解** $\pi A = n^{\sigma}RT$，设 $n^{\sigma} = 1\mathrm{mol}$

$$R = \frac{\pi A}{n^{\sigma}T}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-4}\mathrm{N \cdot m^{-1}} \times 3.1 \times 10^{-17}\mathrm{m^2} \times 6.02 \times 10^{23}}{1\mathrm{mol} \times 298\mathrm{K}}$$

$$= 6.26\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

这数值比三维空间的摩尔气体常数值小。

**17.** 在 298K 时，用刀片切下稀肥皂水的极薄表面层 $0.03\mathrm{m^2}$，得到 $2 \times 10^{-3}\mathrm{dm^3}$ 溶液，发现其中含肥皂为 $4.013 \times 10^{-5}\mathrm{mol}$，而其同体积的本体溶液中含肥皂为 $4.00 \times 10^{-5}\mathrm{mol}$，试计算该溶液的表面张力。已知 298K 时，纯水的表面张力为 $0.072\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，设溶液的表面张力与肥皂活度呈线性关系为 $\gamma = \gamma_0 - Aa$，活度系数为 1。

**解** $$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1}{A} = \frac{(4.013 - 4.00) \times 10^{-5}\mathrm{mol}}{0.03\mathrm{m^2}}$$

$$= 4.33 \times 10^{-6}\mathrm{mol \cdot m^{-2}}$$

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a} = -\frac{a}{RT} \times (-A) = \frac{Aa}{RT}$$

$$= \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_2 RT = 0.072\mathrm{N \cdot m^{-1}} - (4.33 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 298)\mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

$$= 0.0617\mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

**18.** 293K 时，根据下列表面张力的数据：

| 界　　面 | 苯-水 | 苯-气 | 水-气 | 汞-气 | 汞-水 | 汞-苯 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma \times 10^3/(\mathrm{N \cdot m^{-1}})$ | 35 | 28.9 | 72.7 | 483 | 375 | 357 |

试计算下列情况的铺展系数及判断能否铺展：(1) 苯在水面上(未互溶前)；(2) 水在水银面上；(3) 苯在汞面上。

**解**　(1)　$\gamma$(水 - 气) − [$\gamma$(苯　气) + $\gamma$(苯 - 水)]

$= (72.7 - 28.9 - 35) \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

$= 8.8 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$

所以在苯与水未互溶前，苯可在水面上铺展。当苯部分溶入水中后，水的表面张力下降，则当苯与水互溶到一定程度后，苯在水面上的铺展将会停止。

(2)　$\gamma$(汞 - 气) − [$\gamma$(水 - 气) + $\gamma$(汞 - 水)]

$= (483 - 72.7 - 375) \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

$= 35.3 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$

水在水银面上能铺展。

(3)　$\gamma$(汞 - 气) − [$\gamma$(苯 - 气) + $\gamma$(汞 - 苯)]

$= (483 - 28.9 - 357) \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

$= 97.1 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$

苯在水银面上能铺展。

**19.** 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热至 1373K 时，试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件表面？已知该温度下固体 $Al_2O_3$ 的表面张力 $\gamma_{s-g} = 1.0\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$，液态银表面张力 $\gamma_{l-g} = 0.88\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$，液态银与固体 $Al_2O_3$ 的界面张力 $\gamma_{s-l} = 1.77\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$。

**解**　$\cos\theta = \dfrac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}}$

$= \dfrac{1.0 - 1.77}{0.88} = -0.875$

$\theta = 151°$

所以液态银不能润湿 $Al_2O_3$ 表面。

**20.** 已知水 - 石墨体系的下述数据：在 298K 时，水的表面张力

$\gamma_{g-1}=0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，水与石墨的接触角测得为 90°，求水与石墨的粘附功、浸湿功和铺展系数。

**解** $W_a=\gamma_{g-1}(1+\cos\theta)$

$$=0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}(1+\cos 90°)$$

$$=0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$W_i=\gamma_{g-1}\cos\theta=0$$

$$S=\gamma_{g-1}(\cos\theta-1)=-0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

**21.** 在 473K 时，测定氧在某催化剂上的吸附作用，当平衡压力为 101.325kPa 和 1013.25kPa 时，每千克催化剂吸附氧气的量（已换算成标准状况）分别为 $2.5\text{dm}^3$ 及 $4.2\text{dm}^3$，设该吸附作用服从兰缪尔公式，计算当氧的吸附量为饱和值的一半时，平衡压力应为若干？

**解** 根据兰缪尔吸附公式

$$\frac{ap}{1+ap}=\frac{V}{V_m}$$

$$p_1=101.325\text{kPa}\div p^\ominus=1$$

$$p_2=1013.25\text{kPa}\div p^\ominus=10$$

代入兰缪尔吸附公式

$$\begin{cases}\dfrac{a\times 1}{1+a\times 1}=\dfrac{2.5\text{dm}^3}{V_m}\\[2ex]\dfrac{a\times 10}{1+a\times 10}=\dfrac{4.2\text{dm}^3}{V_m}\end{cases}$$

解得 $a=1.223$，当 $\dfrac{V}{V_m}=\dfrac{1}{2}$ 时，

$$\frac{1.223\times p/p^\ominus}{1+1.223\times p/p^\ominus}=\frac{1}{2},\quad \frac{p}{p^\ominus}=0.82$$

平衡压力 $p=0.82\times p^\ominus=83.087\text{kPa}$

**22.** 在液氮温度时，$N_2$ 在 $ZrSiO_4$ 上的吸附符合 BET 公式，今取 $1.752\times10^{-2}\text{kg}$ 样品进行吸附测定，$p_s=101.325\text{kPa}$，所有吸

附体积都已换算成标准状况，数据如下：

| $p$/kPa | 1.39 | 2.77 | 10.13 | 14.93 | 21.01 | 25.37 | 34.13 | 52.16 | 62.82 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V\times10^3$/dm$^3$ | 8.16 | 8.96 | 11.04 | 12.16 | 13.09 | 13.73 | 15.10 | 18.02 | 20.32 |

(1) 试计算形成单分子层所需 $N_2(g)$ 的体积。

(2) 已知每个 $N_2$ 分子的截面积为 $1.62\times10^{-19}m^2$，求每克样品的表面积。

**解** (1) BET 吸附等温式为

$$\frac{p}{V(p_s-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\frac{p}{p_s}$$

式中 $V$ 表示平衡压力 $p$ 时的吸附量，$V_m$ 为在固体表面上铺满单分子层时所需气体的体积，$p_s$ 为实验温度下气体的饱和蒸气压。如以 $\frac{p}{V(p_s-p)}$/dm$^{-3}$ 对 $p/p_s$ 作图，应得一直线，作图数据如下

| $\frac{p}{V(p_s-p)}\times10^2$/dm$^{-3}$ | 0.16 | 0.31 | 1.01 | 1.42 | 2.00 | 2.43 | 3.36 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p/p_s$ | 0.0136 | 0.0273 | 0.100 | 0.147 | 0.207 | 0.250 | 0.337 |

作图得一直线(图略)，

$$斜率=\frac{C-1}{V_mC}=93dm^{-3}$$

$$截距=\frac{1}{V_mC}=1.0dm^{-3}$$

$$V_m=\frac{1}{斜率+截距}=\frac{1}{(93+1.0)dm^{-3}}$$
$$=1.06\times10^{-2}dm^3$$

(2) $S=\frac{1.06\times10^{-2}dm^3}{22.4dm^3\cdot mol^{-1}}\times6.023\times10^{23}mol^{-1}\times$

$$1.62 \times 10^{-19}\text{m}^2$$

$$= 46.17\text{m}^2$$

每克催化剂的表面积为

$$S_0 = \frac{S}{W} = \frac{46.17\text{m}^2}{17.52\text{g}} = 2.64\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

**23.** 在 291K 时，用木炭吸附丙酮水溶液中的丙酮，实验数据如下：

| 吸附量 $x$/ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 0.208 | 0.618 | 1.075 | 1.50 | 2.08 | 2.88 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 浓度 $c \times 10^3$/ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | 2.34 | 14.65 | 41.03 | 88.62 | 177.69 | 268.97 |

试用弗伦德利希公式计算公式中的常数 $k$ 和 $n$。

**解** 弗伦德利希公式用于溶液吸附，其表示式为

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n}\lg c$$

式中 $a = \frac{x}{m}$，$x$ 为吸附量，$m$ 为吸附剂的质量，设吸附剂的量为 1g. 以 $\lg a$ 对 $\lg c$ 作图，得一直线(图略)，直线的斜率为 0.56，截距为 $-0.85$。

$$0.56 = \frac{1}{n}, n = 1.79$$

$$-0.85 = \lg k, k = 0.14$$

**24.** 已知在某活性炭样品上吸附 $8.95 \times 10^{-4}\text{dm}^3$ 的氮气(在标准状况下)，吸附的平衡压力与温度之间的关系为

| $T$/K | 194 | 225 | 273 |
|---|---|---|---|
| $p$/kPa | 466.1 | 1165.2 | 3536.9 |

计算上述条件下，氮在活性炭上的吸附热。

**解** 由克劳修斯 - 克拉贝龙方程

$$\left[\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right]_{等量} = \frac{Q}{RT^2}$$

作不定积分

$$\ln p = -\frac{Q}{R}\frac{1}{T} + C$$

以 $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线(图略),斜率为 $-1.320 \times 10^3 K$

$$Q = 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 1.320 \times 10^3 K$$
$$= 10.97 kJ \cdot mol^{-1}$$

**25.** 用活性炭吸附 $CHCl_3$,符合兰缪尔吸附等温式,在 273K 时的饱和吸附量为 $93.8dm^3 \cdot kg^{-1}$。已知 $CHCl_3$ 的分压为 13.4kPa 时的平衡吸附量为 $82.5dm^3 \cdot kg^{-1}$。试计算:

(1) 兰缪尔吸附等温式中的常数 $a$。

(2) $CHCl_3$ 的分压为 6.67kPa 时的平衡吸附量。

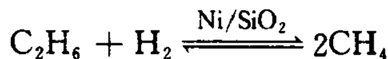
**解** (1) 已知兰缪尔吸附等温式为

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1 + ap}$$

$$a = \frac{V}{p(V_m - V)}$$
$$= \frac{82.5dm^3 \cdot kg^{-1}}{13.4kPa/p^\ominus \times (93.8 - 82.5)dm^3 \cdot kg^{-1}}$$
$$= 55.21$$

(2) $$V = \frac{V_m ap}{1 + ap}$$
$$= \frac{(93.8dm^3 \cdot kg^{-1}) \times 55.21 \times 6.67kPa/p^\ominus}{1 + (55.21 \times 6.67kPa/p^\ominus)}$$
$$= 73.56dm^3 \cdot kg^{-1}$$

**26.** 某多相催化反应



$$C_2H_6 + H_2 \xrightarrow{Ni/SiO_2} 2CH_4$$

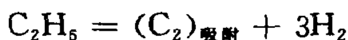
在 464K 时测得数据如下:

| $p_{H_2}$/kPa | 10 | 20 | 40 | 20 | 20 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_{C_2H_6}$/kPa | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 3.0 | 10 |
| $r/r_0$ | 3.10 | 1.00 | 0.20 | 0.29 | 1.00 | 2.84 |

$r$ 代表反应速率，$r_0$ 是当 $p_{H_2}=20\text{kPa}$ 和 $p_{C_2H_6}=3.0\text{kPa}$ 时的反应速率。

(1) 若反应速率公式可表示为 $r=kp_{H_2}^{n}p_{C_2H_6}^{m}$，根据以上数据求出 $m$ 和 $n$ 各为多少？

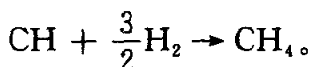
(2) 证明反应历程可用下式表示：



$$C_2H_5 = (C_2)_{吸附} + 3H_2$$



$$(C_2)_{吸附} + H_2 \rightarrow 2CH(速决步)$$



$$CH + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow CH_4。$$

**解**　(1) 用前三组数据，保持 $p_{C_2H_6}$ 不变，得

$$\frac{r_1}{r_3}=\frac{3.10}{0.2}=\left(\frac{10}{40}\right)^n \quad n=-2$$

用后三组数据，保持 $p_{H_2}$ 不变，

$$\frac{r_4}{r_6}=\frac{0.29}{2.84}=\left(\frac{1.0}{10}\right)^m \quad m=1$$

(2) 假设题中给出的历程可行，则第二步为速决步

$$r=k_2p_{H_2}[(C_2)_{吸附}]$$

并设第一步是快平衡，可利用平衡假设求出吸附态的浓度

$$[(C_2)_{吸附}]=\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^3}$$

则　$$r=k_2\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^2}=kp_{C_2H_6}p_{H_2}^{-2}$$

设第三步是快步骤，不影响速率方程，这样导出的速率表示式与(1)所计算的结果一致。

## 四　自测题

### (一) 选择题

1. 在相同的温度及压力，把一定体积的水分散成许多小水滴，经这一变化过程以下性质保持不变的是 (　　)

   (*a*) 总表面能　　(*b*) 比表面

   (*c*) 液面下的附加压力　　(*d*) 表面张力

2. 直径为 $1\times10^{-2}$m 的球形肥皂泡所受的附加压力为(已知表面张力为 0.025N·$m^{-1}$) (　　)

   (*a*) 5Pa　　(*b*) 10Pa　　(*c*) 15Pa　　(*d*) 20Pa

3. 已知水溶解某物质以后，其表面张力 $\gamma$ 与溶质的活度 $a$ 呈如下关系

   $$\gamma = \gamma_0 - A\ln(1 + Ba)$$

   式中 $\gamma_0$ 为纯水的表面张力，$A$、$B$ 为常数，则溶液表面超额 $\Gamma_2$ 为 (　　)

   (*a*) $\Gamma_2 = -\dfrac{Aa}{RT(1+Ba)}$　　(*b*) $\Gamma_2 = -\dfrac{ABa}{RT(1+Ba)}$

   (*c*) $\Gamma_2 = \dfrac{ABa}{RT(1+Ba)}$　　(*d*) $\Gamma_2 = -\dfrac{Ba}{RT(1+Ba)}$

4. 298K 时，苯蒸气在石墨上的吸附符合兰缪尔吸附等温式，在苯蒸气压力为 40Pa 时，覆盖度 $\theta = 0.05$，当 $\theta = 0.5$ 时，苯蒸气的平衡压力为 (　　)

   (*a*) 400Pa　　(*b*) 760Pa　　(*c*) 1000Pa　　(*d*) 200Pa

5. 在 298K 时，已知 A 液的表面张力是 B 液的一半，其密度是 B 液的两倍。如果 A、B 液分别用相同的毛细管产生大小相同的气泡时，A 液的最大气泡压力差等于 B 液的 (　　)

   (*a*) $\dfrac{1}{2}$ 倍　　(*b*) 1 倍　　(*c*) 2 倍　　(*d*) 4 倍

6. 将一毛细管插入水中，毛细管中水面上升 5cm，在 3cm 处将毛

细管折断，这时毛细管上端 ( )

(*a*) 水从上端溢出 (*b*) 水面呈凸面

(*c*) 水面呈凹形弯月面 (*d*) 水面呈水平面

7. 用同一滴管分别滴下 $1cm^3$ 的 NaOH 水溶液、水、乙醇水溶液，各自的滴数多少的次序为 ( )

(*a*) 三者一样多

(*b*) 水 > 乙醇水溶液 > NaOH 水溶液

(*c*) 乙醇水溶液 > 水 > NaOH 水溶液

(*d*) NaOH 水溶液 > 水 > 乙醇水溶液

8. 当水中加入表面活性剂后，将发生 ( )

(*a*) $d\gamma/da < 0$ 正吸附 (*b*) $d\gamma/da < 0$ 负吸附

(*c*) $d\gamma/da > 0$ 正吸附 (*d*) $d\gamma/da > 0$ 负吸附

9. 把细长不渗水的两张纸条平行地放在纯水面上，中间留少许距离，小心地在中间滴一滴肥皂水，则两纸条间距离将 ( )

(*a*) 增大 (*b*) 缩小

(*c*) 不变 (*d*) 以上三种都有可能

10. 水不能润湿荷叶表面，接触角大于 90°，当水中加入皂素以后，接触角将 ( )

(*a*) 变大 (*b*) 变小 (*c*) 不变 (*d*)无法判断

11. 多孔硅胶有强烈的吸水性能，硅胶吸水后其表面吉布斯自由能将 ( )

(*a*) 升高 (*b*) 降低 (*c*) 不变 (*d*)无法比较

12. 某气体 $A_2$ 在表面均匀的催化剂(K) 表面发生离解反应，生成产物 B + C，其反应机理为



$$A_2(g) + 2K \rightleftharpoons 2AK \rightarrow B + C + 2K$$

已知第二步为速率控制步骤，当 $A_2(g)$ 压力较高时反应表现的级数为 ( )

(*a*) 一级　　(*b*) 二级　　(*c*) $\frac{1}{2}$ 级　　(*d*) 零级

**(二) 计算题**

1. 在一封闭容器底上钻一个小孔，将容器浸入水中至深度 0.40m 处，恰可使水不浸入孔中。已知 298K 时水的表面张力为 $7.2 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$，密度为 $1.0 \times 10^{3} kg \cdot m^{-3}$，求孔的半径。
2. 室温时将半径为 $1 \times 10^{-4}m$ 的毛细管插入水与苯的两层液体之间，水在毛细管内上升的高度为 0.04m，玻璃 - 水 - 苯的接触角为 40°，已知水和苯的密度分别为 $1 \times 10^{3}$ 和 $8 \times 10^{2} kg \cdot m^{-3}$，求水与苯间的界面张力。
3. 已知水在 293K 时的表面张力为 $0.072 N \cdot m^{-1}$，摩尔质量为 $0.018 kg \cdot mol^{-1}$，密度为 $1 \times 10^{3} kg \cdot m^{-3}$，273K 时水的饱和蒸气压为 610.5Pa，在 273 ～ 293K 温度区间内水的摩尔汽化热为 $40.67 kJ \cdot mol^{-1}$，求在 293K 时，半径为 $10^{-9}m$ 水滴的饱和蒸气压。
4. 291K 时，各种饱和脂肪酸水溶液的表面张力 $\gamma$ 与其活度 $a$ 的关系式可表示为：

   $\gamma/\gamma_0 = 1 + b\lg(a/A + 1)$，$\gamma_0$ 是纯水的表面张力，该温度下为 $0.07286 N \cdot m^{-1}$，常数 $A$ 因酸不同而异，$b = 0.411$，试求：

   (1) 该脂肪酸的吉布斯吸附等温式。

   (2) 当 $a \gg A$ 时，在表面的紧密层中，每个脂肪酸分子的截面积。
5. 用活性炭吸附 $CHCl_3$，符合兰缪尔吸附等温式，在 273K 时饱和吸附量为 $0.0938 m^3 \cdot kg^{-1}$。已知 $CHCl_3$ 的分压为 13.4kPa 时的平衡吸附量为 $0.0825 m^3 \cdot kg^{-1}$，试求：

   (1) 兰缪尔吸附等温式中的常数 $a$。

   (2) 当 $CHCl_3$ 的分压为 6.67kPa 时的平衡吸附量。

## 自测题答案

（一）1-$d$；2-$d$；3-$c$；4-$b$；5-$a$；6-$c$；7-$c$；8-$a$；9-$a$；10-$b$；11-$b$；12-$d$

（二）1-$R' = 3.67 \times 10^{-5}\text{m}$

2-$\gamma$(水 - 苯) $= \Delta\rho g h R'/2\cos\theta = 5.16 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

3- 先用克 - 克方程求 293K 水平面上的饱和蒸气压，再用 Kelvin 公式求出小水滴上的饱和蒸气压为 6010Pa

4-（1）$\Gamma = -\dfrac{a}{RT}\left(\dfrac{\partial \gamma}{\partial a}\right) = \dfrac{\gamma_0 b}{2.303RT} \times \dfrac{a}{(a + A)}$

（2）$\Gamma_\infty = 5.37 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

$S = 3.09 \times 10^{-19}\text{m}^2$

5-（1）$a = 5.45 \times 10^{-4}\text{Pa}^{-1}$

（2）$V = 0.0736\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

# 第十三章　胶体分散体系和大分子溶液

## 一　基本公式和内容提要

布朗运动公式：

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{L}\frac{t}{3\pi\eta r}} \tag{13-1}$$

球型粒子的扩散系数：

$$D = \frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r} \tag{13-2}$$

沉降平衡时粒子随高度分布公式：

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子} - \rho_{介质})gL(x_2 - x_1) \tag{13-3}$$

瑞利公式：

$$I = \frac{24\pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)^2 \tag{13-4}$$

电泳速度：

$$u = \frac{\zeta\varepsilon E}{k\pi\eta} \tag{13-5}$$

大分子稀溶液渗透压公式：

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2 c \tag{13-6}$$

**胶体的分类**

胶体是物质以一定分散程度存在的一种状态，当物质分散至粒子半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$m 范围内时，就形成胶体体系；若按分散相和分散介质的聚集状态分则有：

| 分散相 | 分散介质 | 溶胶名称 |
| --- | --- | --- |
| 气、液、固 | 液 | 液溶胶 |
| 气、液、固 | 固 | 固溶胶 |
| 液、固 | 气 | 气溶胶 |

液溶胶按其性质可分为憎液溶胶和亲液溶胶。憎液溶胶(简称溶胶)其粒子由很大数目的分子构成,具有很大的相界面,在热力学上是不稳定、不可逆体系;亲液溶胶(大分子溶液)实际上是以分子分散在介质中的真溶液,只是大分子的分子大小已达胶粒范围,因此具有胶体的一些特性,在热力学上亲液溶胶是稳定、可逆体系。

**溶胶的特性**

1. 特有的分散程度　溶胶粒子的半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$m 之间,因此溶胶具有扩散慢、不能透过半透膜的特点,粒子的浓度比较低,故渗透压也低。布朗运动使溶胶在重力场中达到"沉降平衡",使溶胶具有一定的动力稳定性。溶胶粒子的半径小于入射光的波长,所以由于溶胶粒子对可见光产生散射而使溶胶有特有的"丁铎尔现象"。从瑞利公式可知,散射光的强度与入射光波长的4次方成反比。

2. 不均匀多相性　溶胶是非均相体系,由于溶胶粒子很小,表面积很大,所以表面能很高,胶粒处于不稳定状态,它有聚集成大粒子以降低表面能的趋势,这过程是不可逆的,故胶粒具有聚结不稳定性。

3. 结构复杂性　溶胶是电中性的,但胶粒是由胶核和所吸附的离子组成,是带电的,所带电性由被吸附的离子决定,分散介质所带电荷与胶粒相反。在外电场中,胶粒可作定向移动,这就是电泳;在外电场作用下带电的介质也可作定向移动,这就是电渗。

胶粒吸附的离子一般都是溶剂化的，胶粒移动时带着溶剂化的离子一起移动，滑移界面与液相中反号离子之间的电位差称为电动电位（即$\zeta$电位），它使得胶粒不易聚结。外加电解质可使$\zeta$电位下降，从而使胶粒迅速聚沉。与胶粒带相反电荷的离子的价数越高，聚沉能力就越强。

**大分子溶液**

大分子溶液由于分子大小已进入胶体分散范围，所以具有扩散慢、不能透过半透膜等胶体溶液的性质，但它是单分子分散体系，对电解质的加入并不敏感，是热力学上的稳定体系，聚沉后加入分散介质又会可逆复原，这些性质又与憎液胶体溶液有区别。

大分子的相对分子质量或摩尔质量都是指的平均值，平均的方法不同，则摩尔质量或相对分子质量亦不同，常用的有：数均相对分子质量，质均相对分子质量，$Z$均相对分子质量和粘均相对分子质量四种。数均摩尔质量通常用依数性的方法求得；质均摩尔质量用光散射方法求得；$Z$均摩尔质量可从超离心沉降平衡求得；粘均摩尔质量可用粘度法测定。

大分子或大离子不能通过半透膜，而小分子、小离子能自由通过半透膜，为了保持电中性，达渗透平衡时膜两边的电解质浓度不等，这样的平衡称为唐南平衡。在不含大离子的一边加入较多量的中性盐，用测渗透压的方法可以比较正确地测定大分子的摩尔质量。

## 二　思考题和例题

1. 用$As_2O_3$与略过量的$H_2S$制成的硫化砷$As_2S_3$溶胶，试写出其胶团的表达式。
2. 以KI和$AgNO_3$为原料制备AgI溶胶时，当稳定剂是KI或$AgNO_3$时，胶核所吸附的离子有何不同？胶核吸附稳定离子有何规律？

3. 等体积的 0.08mol·dm$^{-3}$NaBr 溶液和 0.10mol·dm$^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液混合制 AgBr 溶胶，分别加入相同浓度的下述电解质溶液，其聚沉能力的大小次序如何？(1) KCl，(2) $Na_2SO_4$，(3) $MgSO_4$，(4) $Na_3PO_4$。

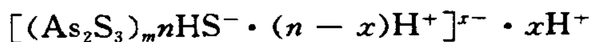
4. 在两个充有 0.001mol·dm$^{-3}$KCl 溶液的容器之间放一个由 AgCl 晶体组成的多孔塞，其细孔道中也充满了 KCl 溶液。在多孔塞两侧放两个接直流电源的电极，问通电时介质将向哪一极方向移动？若改用 0.1mol·dm$^{-3}$ 的 KCl 溶液，在相同外加电场中，介质流动速度是变快还是变慢？若用 $AgNO_3$ 溶液代替原来用的 KCl 溶液，情形又将如何？

5. 丁铎尔效应是由光的什么作用引起的？其强度与入射光波长有什么关系？粒子大小范围落在什么区间内可观察到丁铎尔效应？

6. 试解释(1) 江河入海处，为什么常形成三角洲？(2) 明矾为何能使混浊的水澄清？(3) 做豆腐时“点浆”的原理是什么？哪几种盐溶液可用来点浆？哪种盐溶液聚沉能力最强？(4) 蒸鸡蛋时忘了加盐或蒸的时间太长，将会出现什么现象？为什么？(5) 常用的微球型硅胶粒子是怎么制成的？用了哪些胶体与表面化学中的原理？

**思考题选解**

1- $H_2S$ 是弱酸，考虑它作一级电离



$$[(As_2S_3)_m nHS^- \cdot (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$$

2- $(AgI)_m$ 胶核在 KI 过量作稳定剂时吸附 $I^-$ 离子，$AgNO_3$ 过量时则吸附 $Ag^+$ 离子。胶核吸附离子的规律是首先吸附使胶核不易溶解的离子及水化作用较弱的负离子。

3-(4) > (2) > (3) > (1)

4- 充以 KCl 溶液，AgCl 晶体吸附 $Cl^-$ 离子，介质带正电，介质向负极移动。KCl 浓度增加，$\zeta$ 电位下降，介质移动速度变慢。改

用 $AgNO_3$ 溶液，移动方向相反，但增加 $AgNO_3$ 溶液浓度也使运动速度变慢。

5- 丁铎尔效应是由光的散射作用引起的，其强度与入射光波长的 4 次方成反比。粒子的半径小于入射光波长时可观察到丁铎尔效应。

**例题**

**例 1** 290K 时在超显微镜下测得藤黄水溶胶中的胶粒每 10s 沿 $x$ 轴的平均位移为 $6\times10^{-6}$m，溶胶的粘度为 $1.1\times10^{-3}$Pa·s，求胶粒的半径。

**解** 根据式(13-1)

$$r=\frac{RT}{L}\cdot\frac{t}{3\pi\eta\overline{x}^2}$$

$$=\frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times290\text{K}}{6.023\times10^{23}\text{mol}^{-1}}\times\frac{10\text{s}}{3\times3.14\times1.1\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}\times(6\times10^{-6}\text{m})^2}$$

$$=1.07\times10^{-7}\text{m}$$

**例 2** 某金溶胶在 298K 时达沉降平衡，在某一高度粒子的密度为 $8.89\times10^8\text{m}^{-3}$，再上升 0.001m 粒子密度为 $1.08\times10^8\text{m}^{-3}$。设粒子为球形，金的密度为 $1.93\times10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，水的密度为 $1.0\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，试求：

(1) 胶粒的平均半径及平均摩尔质量。

(2) 使粒子的密度下降一半，需上升的高度。

**解** (1) 根据公式(13-3)

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(x_2-x_1)$$

$$8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times298\text{K}\ln\frac{1.08}{8.89}$$

$$=-\frac{4}{3}\times3.14\times r^3(19.3-1.0)\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times$$

$9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2}\times 6.023\times 10^{23}\text{mol}^{-1}\times 0.001\text{m}'$

$$r^3 = 1.155\times 10^{-23}\text{m}^3$$

$$r = 2.26\times 10^{-8}\text{m}$$

$$\overline{M} = V\rho_{粒}L = \frac{4}{3}\pi r^3\rho_{粒}L$$

$$= \frac{4}{3}\times 3.14\times 1.155\times 10^{-23}\text{m}^3\times 1.93\times 10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times 6.023\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$$

$$= 5.62\times 10^5\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 把式(13-3)改写为

$$\ln\frac{N_2}{N_1} = -A(x_2 - x_1)$$

式中 $A = \dfrac{1}{RT}\times\dfrac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒} - \rho_{介})gL$

由已知条件得

$$\ln\frac{1.08}{8.89} = -A(0.001\text{m} - 0)$$

$$\ln\frac{\frac{1}{2}\times 8.89}{8.89} = -A(x - 0)$$

解得　$x = 3.29\times 10^{-4}\text{m}$

**例 3**　由于胶粒很小，有的在重力场中很难达到沉降平衡，所以有的采用在离心力场中达平衡。以下是一个测粒子平均摩尔质量的例子。设某溶胶在超离心机中达沉降平衡时，离轴中心距离为 $x_1 = 0.0456\text{m}$ 时，$100\text{cm}^3$ 中含溶质为 $c_1 = 1.061\text{g}$，在距离为 $x_2 = 0.0461\text{m}$ 时，含溶质 $c_2 = 1.220\text{g}$。已知离心机转速为每秒 145 转，在温度为 298K 时，介质的密度为 $998.8\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，粒子的密度为 $1.335\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，试计算胶粒的平均摩尔质量。

**解**　应用在超离心力场中沉降平衡求摩尔质量的公式

$$\overline{M} = \frac{2RT\ln c_2/c_1}{(1-\rho_{介质}/\rho_{粒子})\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}$$

$$\omega = 2\pi n = 2 \times 3.14 \times 145\text{s}^{-1} = 911\text{s}^{-1}$$

$$\overline{M} = \left(2 \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}\ln\frac{1.220}{1.061}\right) \div \left[\left(1 - \frac{0.9988}{1.335}\right) \times (911\text{s}^{-1})^2 \times (0.0461^2 - 0.0456^2)\text{m}^2\right] = 72.0\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**例 4** 已测得所制取的 $Sb_2O_3$ 溶胶(设为棒形粒子)的电动电势 $\zeta = 0.0405\text{V}$,用此溶胶做实验,两电极间距离为 0.385m,为了使在通电 40min 后能使溶胶界面向正极移动 0.032m,问在两极间应加多大的电压?已知该溶胶的粘度为 $0.00103\text{Pa} \cdot \text{s}$,介电常数 $\epsilon = 9.02 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。

**解** $E = \dfrac{uk\pi\eta}{\zeta\epsilon}$

$$u = \frac{0.032\text{m}}{40\text{min} \times 60\text{s} \cdot \text{min}^{-1}} = 1.333 \times 10^{-5}\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$E = \frac{1.333 \times 10^{-5}\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \times 4 \times 3.14 \times 0.00103\text{Pa} \cdot \text{s}}{0.0405\text{V} \times 9.02 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}} \times 0.385\text{m} = 182\text{V}$$

**例 5** 将 $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 水溶液中间用半透膜等体积隔开,将摩尔质量为 $55.0\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的大分子化合物 $Na_6R$ 置于膜的左边,其浓度为 $0.05\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$,试求达渗透平衡时两边 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 的浓度各为多少?

**解** $0.05\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液以物质的量浓度表示为

$$\frac{0.05\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}}{55.0\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9.091 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

达平衡时(浓度表示式中单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[R^{6-}] = 9.091 \times 10^{-4}$

$[Na^+]_{左} = 0.20 + 6 \times 9.091 \times 10^{-4} - x$

$[Cl^-]_{左} = 0.20 - x$

$[Na^+]_{右} = [Cl^-]_{右} = 0.2 + x$

$$[Na^+]_{左}[Cl^-]_{左} = [Na^+]_{右}[Cl^-]_{右}$$

**解得** $x = 1.353 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$

$[Na^+]_{左} = 0.2041 mol \cdot dm^{-3}$

$[Cl^-]_{左} = 0.1986 mol \cdot dm^{-3}$

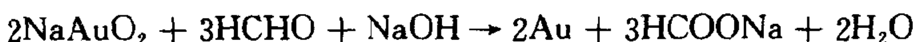
$[Na^+]_{右} = [Cl^-]_{右} = 0.2014 mol \cdot dm^{-3}$

## 三　习题解答

1. 在碱性溶液中用 HCHO 还原 $HAuCl_4$ 以制备金溶胶，反应可表示为



$$HAuCl_4 + 5NaOH \rightarrow NaAuO_2 + 4NaCl + 3H_2O$$



$$2NaAuO_2 + 3HCHO + NaOH \rightarrow 2Au + 3HCOONa + 2H_2O$$

此处 $NaAuO_2$ 是稳定剂，试写出胶团结构式。

**解**　由于 $NaAuO_2$ 是稳定剂，所以将是 $AuO_2^-$ 离子被吸附在胶核上，则胶团的结构式为

$$[(Au)_m \cdot nAuO_2^- \cdot (n-x)Na^+]^{x-} \cdot xNa^+$$

2. 某溶胶中粒子的平均直径为 4.2nm，设其粘度和纯水相同，$\eta = 1 \times 10^{-3} kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$，试计算：

(1) 298K 时，胶体的扩散系数 $D$。

(2) 在一秒钟里，由于布朗运动粒子沿 $x$ 轴方向的平均位移 $(\bar{x})$。

**解**　(1) $D = \dfrac{RT}{L} \cdot \dfrac{1}{6\pi\eta r}$

$= (8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298K) \div (6.023 \times 10^{23} mol^{-1} \times 6 \times 3.142 \times 1 \times 10^{-3} kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \times 2.1 \times 10^{-9} m)$

$= 1.04 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$　$(J = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2})$

(2) $D = \dfrac{\bar{x}^2}{2t}$

$\bar{x} = \sqrt{2tD} = \sqrt{2 \times 1s \times 1.04 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}}$

$$= 1.44 \times 10^{-5}\text{m}$$

3. 在298K时,某粒子半径为$3 \times 10^{-8}$m的金溶胶,在地心力场中达沉降平衡后,在高度相距$1.0 \times 10^{-4}$m的某指定体积内粒子数分别为277和166。已知金的密度为$1.93 \times 10^{4}\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,分散介质的密度为$1 \times 10^{3}\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,试计算阿伏加德罗常数$L$的值为多少?

**解** 根据公式(13-3)

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒} - \rho_{介质})gL(x_2 - x_1)$$

$$(8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 298\text{K}\ln\frac{166}{277}$$

$$= -\frac{4}{3} \times 3.142 \times (3 \times 10^{-8}\text{m})^3 \times (19.3 - 1) \times 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 1.0 \times 10^{-4}\text{m} \times L$$

$$L = 6.2537 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$$

4. 在某内径为0.02m的管中盛油,使直径为$1.588 \times 10^{-3}$m的钢球从其中落下,下降0.15m需时16.7s。已知油和钢球的密度分别为$960\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$和$7650\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。试计算在实验温度时油的粘度为若干?

**解** 沉降时所受的重力$=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒} - \rho_{介质})g$,沉降时所受的阻力为$6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$,平衡时两种力相等,则

$$\eta = \frac{\frac{4}{3}r^2(\rho_{粒} - \rho_{介质})g}{6\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}$$

$$= \frac{4}{3}\left[\left(1.588 \times 10^{-3}\text{m} \times \frac{1}{2}\right)^2 \times (7650 - 960)\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\text{m} \cdot \text{s}^{-2}\right] \div \left(6 \times \frac{0.15\text{m}}{16.7\text{s}}\right)$$

$$= 1.023\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.023\text{Pa} \cdot \text{s}$$

5. 试计算在 293K 时，地心力场中使粒子半径分别为(1) $1.0 \times 10^{-5}$m，(2) 100nm，(3) 1.5nm 的金溶胶粒子下降 0.01m 所需时间。已知分散介质的密度为 $1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，金的密度为 $1.93\times10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，溶液的粘度近似等于水的粘度，为 $0.001\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$(即 Pa·s)。

**解** 根据书上公式(13-10)

$$r^2 = \frac{9}{2}\frac{\eta \mathrm{d}x/\mathrm{d}t}{(\rho_{粒} - \rho_{介质})g}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{2}{9}\frac{r^2(\rho_{粒} - \rho_{介质})g}{\eta}$$

$$= r^2\frac{2}{9}\frac{(1.93 - 0.1)\times10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2}}{0.001\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$= r^2\times3.985\times10^7\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$t = \frac{x}{r^2\times3.985\times10^7\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$= \frac{0.01\text{m}}{r^2\times3.985\times10^7\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$r = 1.0\times10^{-5}\text{m}$，　　$t = 2.5\text{s}$

$r = 100\text{nm}$，　　$t = 2.5\times10^4\text{s}$

$r = 1.5\text{nm}$，　　$t = 1.12\times10^8\text{s}$

6. 把每立方米含 $Fe(OH)_3$ 1.5kg 的溶胶先稀释 10000 倍，再放在超显微镜下观察，在直径和深度各为 0.04mm 的视野内数得粒子的数目平均为 4.1 个。设粒子为球形，已知其密度为 $5.2\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，试求粒子的直径。

**解** 根据下式

$$r^3 = \frac{3}{4}\cdot\frac{cV'}{N\pi\rho}$$

$$c = 1.5\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times10^{-4}$$

$$V' = \pi r^2 h = 3.142\times(0.02\times10^{-3}\text{m})^2\times0.04\times10^{-3}\text{m}$$

$$= 5.027\times10^{-14}\text{m}^3$$

$$r^3 = \frac{3}{4} \times \frac{1.5 \times 10^{-4}\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 5.027 \times 10^{-14}\text{m}^3}{4.1 \times 3.142 \times 5.2 \times 10^3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 8.442 \times 10^{-23}\text{m}^3$$

$$r = 4.387 \times 10^{-8}\text{m}$$

$$d = 2r = 8.774 \times 10^{-8}\text{m}$$

7. 水中直径为1μm的石英粒子在电场强度$E$为$100\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$的电场中运动速度为$3.0 \times 10^{-5}\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$，试计算石英-水界面上$\zeta$电位的数值。设溶液粘度$\eta = 0.001\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，介电常数$\varepsilon = 8.89 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。($\text{C} \cdot \text{V}^{-1} = \text{F}$，F为电容法拉)。

**解**　根据式(13-5)

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon E}$$

$$= \frac{6 \times 3.142 \times 0.001\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 3.0 \times 10^{-5}\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{8.89 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 100\text{V} \cdot \text{m}^{-1}}$$

$$= 0.636\text{V}$$

(单位换算 $\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$，$\text{V} = \text{J/C}$)

8. 已知水和玻璃界面的$\zeta$电位为$-0.050\text{V}$，试问在298K时，在直径为1.0mm、长为1m的毛细管两端加40V的电压，则介质水通过该毛细管的电渗速度为若干？设水的粘度为$0.001\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，介电常数$\varepsilon = 8.89 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。

**解**　根据式(13-5)

$$u = \frac{\zeta \varepsilon E}{4\pi\eta}$$

$$= \frac{0.050\text{V} \times 8.89 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 40\text{V} \cdot \text{m}^{-1}}{4 \times 3.142 \times 0.001\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$= 1.415 \times 10^{-6}\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

单位换算为：

$$\frac{\text{V} \cdot \text{C} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{\text{J} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

9. 在三个烧瓶中分别盛$0.02\text{dm}^3$的$Fe(OH)_3$溶胶，分别加入$NaCl$、$Na_2SO_4$和$Na_3PO_4$溶液使其聚沉，至少需加电解质的数

量为(1) 1mol·dm$^{-3}$的 NaCl 0.021dm$^3$,(2) 0.005mol·dm$^{-3}$的 $Na_2SO_4$ 0.125dm$^3$,(3) 0.0033mol·dm$^{-3}$的 $Na_3PO_4$ 7.4×10$^{-3}$dm$^3$,试计算各电解质的聚沉值和它们的聚沉能力之比,从而可判断胶粒带什么电荷。

**解** 聚沉值是使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度,

$$c(\mathrm{NaCl}) = \frac{1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}} \times 0.021\mathrm{dm^3}}{(0.02+0.021)\mathrm{dm^3}} = 0.512\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$c(\mathrm{Na_2SO_4}) = \frac{0.005\mathrm{mol\cdot dm^{-3}} \times 0.125\mathrm{dm^3}}{(0.02+0.125)\mathrm{dm^3}} = 4.31\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$c(\mathrm{Na_3PO_4}) = \frac{0.0033\mathrm{mol\cdot dm^{-3}} \times 7.4\times10^{-3}\mathrm{dm^3}}{(0.02+7.4\times10^{-3})\mathrm{dm^3}} = 8.91\times10^{-4}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

因聚沉能力与聚沉值成反比,所以聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31\times10^{-3}} : \frac{1}{8.91\times10^{-4}} = 1:119:575$$

所以可判断胶粒带正电。

**10.** 设有一聚合物样品,其中摩尔质量为10.0kg·mol$^{-1}$的分子有10mol,摩尔质量为100kg·mol$^{-1}$的分子有5mol,试分别计算各种平均相对分子质量$\overline{M}_n$、$\overline{M}_W$、$\overline{M}_Z$和$\overline{M}_V$(设$\alpha=0.6$)各为多少?

**解** $$\overline{M}_n = \frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i}$$

$$= \frac{10\mathrm{mol}\times10.0\mathrm{kg\cdot mol^{-1}} + 5\mathrm{mol}\times100\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{(10+5)\mathrm{mol}}$$

$$= 40\mathrm{kg\cdot mol^{-1}} \quad (\overline{M}_{n,r} = 4\times10^4)$$

$$\overline{M}_W = \frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i}$$

$$= \frac{10\text{mol} \times (10\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2 + 5\text{mol} \times (100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2}{10\text{mol} \times 10\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\text{mol} \times 100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 85\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\overline{M}_{W,r} = 8.5 \times 10^4)$$

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

$$= \frac{10\text{mol} \times (10\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^3 + 5\text{mol} \times (100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^3}{10\text{mol} \times (10\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2 + 5\text{mol} \times (100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 98.2\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} (\overline{M}_{Z,r} = 9.8 \times 10^4)$$

$$\overline{M}_V = \left[\frac{\sum N_i M_i^{(\alpha+1)}}{\sum N_i M_i}\right]^{\frac{1}{\alpha}} =$$

$$\left[\frac{10\text{mol} \times (10\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1.6} + 5\text{mol} \times (100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1.6}}{10\text{mol} \times 10\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\text{mol} \times 100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}\right]^{\frac{1}{0.6}}$$

$$= 80\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\overline{M}_{V,r} = 8.0 \times 10^4)$$

**11.** 把 $1 \times 10^{-3}$kg 的聚苯乙烯($\overline{M}_n = 200\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)溶在 0.1dm$^3$ 苯中，试计算所成溶液在 293K 时的渗透压值。

**解** 所形成溶液的浓度为

$$c = \frac{1 \times 10^{-3}\text{kg}}{200\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{0.1\text{dm}^3}$$

$$= 0.05\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Pi = cRT = 0.05\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293\text{K} = 121.8\text{Pa}$$

***12.** 蛋白质的数均摩尔质量约为 40kg · mol$^{-1}$，试求在 298K 时，含量为 0.01kg · dm$^{-3}$ 的蛋白质水溶液的冰点降低、蒸气压降低和渗透压各为多少？已知 298K 时水的饱和蒸气压为 3167.7Pa，$K_f = 1.86\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$，$\rho_{H_2O} = 1.0\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$。

**解** 设溶液的密度等于纯水的密度，约为 1.0kg · dm$^{-3}$，则该溶液的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{0.01\text{kg}}{40\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{1\text{dm}^3 \times 1.0\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$= 1.86\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg} \times 2.5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 4.65 \times 10^{-4}\text{K}$$

$$\Delta p = p_A^0 - p_A = p_A^0 - p_A^0 x_A = p_A^0 x_B$$

$$x_B = \frac{0.01/40}{0.01/40 + 0.99/(18 \times 10^{-3})} = 4.545 \times 10^{-6}$$

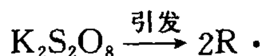
$$\Delta p = 3167.7\text{Pa} \times 4.545 \times 10^{-6} = 0.0144\text{Pa}$$

$$\Pi = cRT = \frac{0.01\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}}{40\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} \times$$

$$8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}$$

$$= 619.4\text{Pa}$$

**13.** 苯乙烯的聚合反应被 $K_2S_2O_8$ 所引发，自由基 R· 按下列公式产生



$$K_2S_2O_8 \xrightarrow{\text{引发}} 2R\cdot$$

假定 $k_i = 0.080\text{h}^{-1}$，引发剂的起始浓度为 $0.010\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，求引发速率为多少？(用 $d[R\cdot]/dt$ 表示，单位用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 表示）

**解** $k_i = 0.080\text{h}^{-1} \times \dfrac{1}{3600\text{s}\cdot\text{h}^{-1}}$

$$= 2.22 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$$

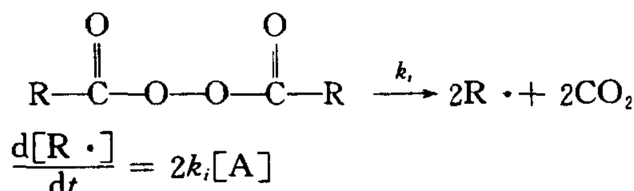
$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_i[K_2S_2O_8]$$

$$= 2 \times 2.22 \times 10^{-5}\text{s}^{-1} \times 0.010\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$= 4.44 \times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

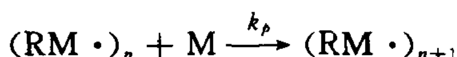
**14.** 如果由过氧化物分解为两个自由基引发某个聚合反应，该聚合反应又由链转移到溶剂而终止。假定对自由基作稳定态处理，试推导出体系内单体消耗的速率公式。

**解** (1) 链的引发（设[A] 为引发剂浓度）



$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_i[A]$$

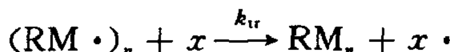
（2）链的增长



$n$ 为聚合的自由基中单体的数目

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[\sum_{n=0}^{n}(RM\cdot)_n][M] \tag{1}$$

（3）链的中断为自由基转移到溶剂而中止



$$r_{tr} = k_{tr}[\sum_{n=0}^{n}(RM\cdot)_n][x]$$

达稳态时，自由基生成速率与消失速率相等，

即 $$2k_i[A] = k_{tr}[\sum_{n=0}^{n}(RM\cdot)_n][x]$$

$$[\sum_{n=0}^{n}(RM\cdot)_n] = \frac{2k_i[A]}{k_{tr}[x]}$$

代入(1)式可得单体消耗速率公式为

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{2k_pk_i}{k_{tr}[x]}[A][M]$$

**15.** 将某聚合物样品 5.0g 分各种级别，用渗透压法测出各级分的相对数均分子质量 $M_n$，所得结果为

| 级　分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 样品质量 $W$/g | 0.25 | 0.65 | 2.20 | 1.20 | 0.55 | 0.15 |
| $M_n$ | $2\times10^3$ | $5\times10^4$ | $1\times10^5$ | $2\times10^5$ | $5\times10^5$ | $1\times10^6$ |

假定每个级分的相对分子质量是均匀的，试计算原聚合物的

$\overline{M}_W$、$\overline{M}_n$ 和$\overline{M}_W/\overline{M}_n$。

**解** $$\overline{M}_W = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

$$= (0.25 \times 2 \times 10^3 + 0.65 \times 5 \times 10^4 + 2.2 \times 10^5 + 1.2 \times 2 \times 10^5 + 0.55 \times 5 \times 10^5 + 0.15 \times 10^6) \div (0.25 + 0.65 + 2.20 + 1.20 + 0.55 + 0.15) = 1.84 \times 10^5$$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}}$$

代入相应的数据，得$\overline{M}_n = 2.99 \times 10^4$

$$\frac{\overline{M}_W}{\overline{M}_n} = \frac{1.84 \times 10^5}{2.99 \times 10^4} = 6.15$$

**16.** 假定聚丁二烯分子为线型，其横截面积为 $20 \times 10^{-20} \mathrm{m}^2$，摩尔质量为 $100 \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，在聚合物分子充分伸展时求分子的长度。已知聚丁二烯的密度为 $920 \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。

**解** 设分子的截面积为 $A$，长度为 $l$。聚丁二烯的摩尔质量为 $100 \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，则摩尔体积为

$$V_m = AlL = \frac{M}{\rho}$$

$$l = \frac{M}{AL\rho}$$

$$= \frac{100 \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{20 \times 10^{-20} \mathrm{m}^2 \times 6.023 \times 10^{23} \mathrm{mol^{-1}} \times 920 \mathrm{kg \cdot m^{-3}}}$$

$$= 9.02 \times 10^{-7} \mathrm{m}$$

**17.** 在 293K 时有某聚合物溶解在 $CCl_4$ 中得到下列渗透压数据：

| 浓度 $c/(\mathrm{g \cdot dm^{-3}})$ | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| $CCl_4$ 上升高度 $\Delta h/\mathrm{cm}$ | 0.40 | 1.00 | 1.80 | 2.80 |

293K 时,$CCl_4$ 的密度为 $1594kg \cdot m^{-3}$,求聚合物的摩尔质量。

**解** 根据公式(13-6)

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2 c$$

$\Pi = \Delta h \rho g$,以$\frac{\Pi}{c}$-$c$ 作图,得一直线,从截距可求得$\overline{M}_n$ 值。作图数据如下(图略)

| 浓度 $c/(kg \cdot m^{-3})$ | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{\Pi}{c} = \frac{\Delta h \rho g}{c}/(m^2 \cdot s^{-2})$ | 31.2 | 39.0 | 45.5 | 54.7 |

截距为 $23.0m^2 \cdot s^{-2}$

$$\overline{M}_n = \frac{8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 293K}{23.0m^2 \cdot s^{-2}}$$

$$= 106kg \cdot mol^{-1}$$

$$(\overline{M}_n)_r = 1.06 \times 10^5$$

**18.** 在 298K 时,测量出某聚合物溶液的相对粘度如下:

| 浓度 $g/100cm^3$ | 0.152 | 0.271 | 0.541 |
|---|---|---|---|
| $\eta_r$ | 1.226 | 1.425 | 1.983 |

求此聚合物的特性粘度$[\eta]$。

**解** 根据书上公式(13-50) 和(13-51),

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c$$

分别以$\frac{\eta_{sp}}{c}$和$\frac{\ln \eta_r}{c}$对 $c$ 作图,得两条直线,外推至 $c = 0$ 处相交,截距即为$[\eta]$。作图数据如下(图略),得$[\eta] = 0.136dm^3 \cdot g^{-1}$

| $c/(g \cdot dm^{-3})$ | 1.52 | 2.71 | 5.41 |
|---|---|---|---|
| $\eta_{sp}/c = \frac{\eta_r - 1}{c}/(dm^3 \cdot g^{-1})$ | 0.149 | 0.157 | 0.182 |
| $\frac{\ln\eta_r}{c}/(dm^3 \cdot g^{-1})$ | 0.134 | 0.131 | 0.127 |

**19.** 在 298K 时，溶解在有机溶剂中的聚合物的特性粘度如表所示

| $M_r$ | 34000 | 61000 | 130000 |
|---|---|---|---|
| $[\eta]/dm^3 \cdot g^{-1}$ | 1.02 | 1.60 | 2.75 |

求该体系的 $\alpha$ 和 $K$ 值。

**解** 根据书上公式(13-52)

$$[\eta] = KM_r^{\alpha}$$

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M_r$$

以 $\ln[\eta]$ 对 $\ln M_r$ 作图，得一直线，截距为 $\ln K$，斜率为 $\alpha$。也可以将已知数据代入，求出三个 $\alpha$ 值及三个 $K$ 值，然后取平均值。所得结果为 $\alpha = 0.74, K = 4.50 \times 10^{-4}$。

**20.** 在 298K 时，半透膜两边，一边放浓度为 $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 的大分子有机物 RCl，RCl 能全部电离，但 $R^-$ 不能透过半透膜；另一边放浓度为 $0.5 mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCl，计算膜两边平衡后，各种离子的浓度和渗透压。

**解** 设达平衡时膜两边的离子浓度为 $x$（浓度单位为 $mol \cdot dm^{-3}$）。

| 左 | 右 |
|---|---|
| $[R^+] = 0.1 mol \cdot dm^{-3}$ | |
| $[Cl^-]_{左} = 0.1 mol \cdot dm^{-3} + x$ | $[Na^+]_{右} = 0.5 mol \cdot dm^{-3} - x$ |
| $[Na^+]_{左} = x$ | $[Cl^-]_{右} = 0.5 mol \cdot dm^{-3} - x$ |

则$(0.1 + x)x(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 = (0.5 - x)^2(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$

解得 $x = 0.227\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以平衡时膜左边

$$[\text{Cl}^-] = 0.327\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, [\text{Na}^+] = 0.227\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

膜右边$[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = 0.273\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\begin{aligned} \Pi &= [(0.1 + 0.1 + x + x) - 2(0.5 - x)]\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times RT \\ &= 0.108 \times 10^3\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K} \\ &= 2.676 \times 10^5\text{Pa} \end{aligned}$$

***21.** 有某一元大分子有机酸 HR 在水中能完全电离，现将 $1.3 \times 10^{-3}$kg 该酸溶在 0.1dm$^3$ 很稀的 HCl 水溶液中，并装入火棉胶口袋，将口袋浸入 0.1dm$^3$ 的纯水中，在 298K 时达成平衡，测得膜外水的 pH 为 3.26，膜电势为 34.9mV，假定溶液为理想溶液，试求：(1) 膜内溶液的 pH；(2) 该有机酸的相对分子质量。

**解** (1) 设达渗透平衡时，各物的浓度表示如下：(单位都是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

| 膜内 | 膜外 |
|---|---|
| $[\text{R}^-] = x$ | $[\text{H}^+]_{外} = z$ |
| $[\text{H}^+]_{内} = x + y - z$ | $[\text{Cl}^-]_{外} = z$ |
| $[\text{Cl}^-]_{内} = y - z$ | |

已知 $-\lg[\text{H}^+]_{外} = 3.26$

$$[\text{H}^+]_{外} = z = 5.50 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} E_m &= 34.9 \times 10^{-3}\text{V} \\ &= 2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{[\text{H}^+]_{内}}{[\text{H}^+]_{外}} \\ &= 0.0592[(\text{pH})_{外} - (\text{pH})_{内}]\text{V} \\ &= 0.0592[3.26 - (\text{pH})_{内}]\text{V} \end{aligned}$$

解得$(\text{pH})_{内} = 2.67$。

(2) 已知达渗透平衡时

$$(x+y-z)(y-z)=z^2$$

等式两边取负对数

$$-\lg(x+y-z)/c^{\ominus}-\lg(y-z)/c^{\ominus}=-2\lg z/c^{\ominus}$$

$$-\lg(x+y-z)/c^{\ominus}=-\lg[H^+]_{内}/c^{\ominus}=(pH)_{内}=2.67$$

$$(x+y-z)=2.138\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$-\lg z/c^{\ominus}=-\lg[H^+]_{外}/c^{\ominus}=(pH)_{外}=3.26$$

$$2.67-\lg(y-z)/c^{\ominus}=2\times3.26$$

$$\begin{cases}y-z=1.414\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\\x+y-z=2.138\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\end{cases}$$

解得 $x=1.997\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

开始溶入 HR 的量为

$$1.3\times10^{-3}\text{kg}/0.1\text{dm}^3=13\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$$

所以 $M(\text{HR})=\dfrac{13\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}}{1.997\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=6.510\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

则 $M_r=6510$

## 四　自测题

### (一) 选择题

1. 憎液溶胶在热力学上是　　(　　)

　(a) 不稳定、可逆体系　　(b) 不稳定、不可逆体系

　(c) 稳定、可逆体系　　(d) 稳定、不可逆体系

2. 在分析化学上有两种利用光学性质测定胶体溶液浓度的仪器，一是比色计，另一个是比浊计，分别观察的是胶体溶液的　　(　　)

　(a) 透射光、折射光　　(b) 散射光、透射光

　(c) 透射光、反射光　　(d) 透射光、散射光

3. 在晴朗的白昼，天空呈蔚蓝色的原因是　　(　　)

　(a) 蓝光波长短，透射作用显著

(*b*) 蓝光波长短，散射作用显著

(*c*) 红光波长长，透射作用显著

(*d*) 红光波长长，散射作用显著

4. 外加直流电场于胶体溶液，向某一电极作定向移动的是 (    )

(*a*) 胶核　(*b*) 胶粒　(*c*) 胶团　(*d*) 紧密层

5. 将 0.012dm$^3$ 浓度为 0.02mol·dm$^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100dm$^3$ 浓度为 0.005mol·dm$^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液混合制备的溶胶，其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是 (    )

(*a*) 向正极移动　(*b*) 向负极移动

(*c*) 不规则运动　(*d*) 静止不动

6. 下述对电动电位的描述错误的是 (    )

(*a*) 表示胶粒溶剂化层界面至均匀相内的电位差

(*b*) 电动电位值易随少量外加电解质而变化

(*c*) 其值总是大于热力学电位值

(*d*) 当双电层被压缩到溶剂化层相合时，电动电位值变为零

7. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为

| 电　解　质 | $KNO_3$ | KAc | $MgSO_4$ | $Al(NO_3)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 聚沉值 /(mol·dm$^{-3}$) | 50 | 110 | 0.81 | 0.095 |

该胶粒的带电情况为 (    )

(*a*) 带负电　(*b*) 带正电　(*c*) 不带电　(*d*) 不能确定

8. 在一定量的以 KCl 为稳定剂的 AgCl 溶胶中加入电解质使其聚沉，下列电解质的用量由小到大的顺序正确的是 (    )

(*a*) $AlCl_3 < ZnSO_4 < KCl$　(*b*) $KCl < ZnSO_4 < AlCl_3$

(*c*) $ZnSO_4 < KCl < AlCl_3$　(*d*) $KCl < AlCl_3 < ZnSO_4$

9. 由等体积的 1mol·dm$^{-3}$KI 溶液与 0.8mol·dm$^{-3}$$AgNO_3$ 溶液

制备的 AgI 溶胶，分别加入下列电解质时，其聚沉能力最强的是 (  )

(*a*) $K_3[Fe(CN)_6]$  (*b*) $NaNO_3$

(*c*) $MgSO_4$  (*d*) $FeCl_3$

**10.** 明矾净水的主要原理是 (  )

(*a*) 电解质对溶胶的稳定作用 (*b*) 溶胶的相互聚沉作用

(*c*) 对电解质的敏化作用 (*d*) 电解质的对抗作用

**（二）计算题**

**1.** 球形血红花青分子在水中的沉降系数是 $1.74 \times 10^{-12}$s，其密度为 1350kg · $m^{-3}$，试计算分子的半径和它的摩尔质量。已知水的粘度系数是 $10^{-3}$Pa · s。

**2.** 阿拉伯树胶最简式为 $C_6H_{10}O_5$，其中 3% 的水溶液在 298K 时渗透压为 2756Pa，试求溶质的平均摩尔质量及其聚合度。已知单体的摩尔质量为 0.162kg · $mol^{-1}$。

**3.** 由电泳实验测得 $Sb_2S_3$ 溶胶在电压为 210V，两极间距离为 38.5cm 时，通电 36min2s，引起溶胶界面向正极移动 3.2cm，已知介质的介电常数为 $8.89 \times 10^{-9}$F · $m^{-1}$，粘度 $\eta =$ 0.001Pa · s，计算此溶胶的电动电位。

**4.** 溶胶是热力学不稳定体系，但它能在相当长的时间里稳定存在，试解释原因。

**5.** 有一可通过 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 但不能通过 $CH_3CH_2COO^-$ 的膜，开始时，膜的右边 $[Na^+]$、$[Cl^-]$ 均为 0.001mol · $kg^{-1}$，左边 $[Na^+]$、$[CH_3CH_2COO^-]$ 均为 0.0004mol · $kg^{-1}$，试求：

(1) 膜平衡时两边 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 的浓度。

(2) 310K 时，由于 $Na^+$ 的浓度不等引起的膜电势值。

**自测题答案**

（一）1-*b*；2-*d*；3-*b*；4-*b*；5-*b*；6-*c*；7-*a*；8-*a*；9-*d*；10-*b*

（二）1-$r = 4.73 \times 10^{-9}$m

$M = 360 kg \cdot mol^{-1}$

2- $\overline{M} = 26.97 kg \cdot mol^{-1}$

聚合度 $= 166$

3- $\zeta = 0.057 V$

4- 布朗运动，$\zeta$ 电位和离子外的离子化膜等主要因素

5- (1) $[Na^+]_{内} = 8.17 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$

$[Cl^-]_{内} = 4.17 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$

$[Na^+]_{外} = [Cl^-]_{外} = 5.83 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$

(2) $E = -0.009 V$